

Oberflächenanalytische Untersuchungen an kohlenstoffbasierten Materialien

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
Technische Universität Ilmenau

eingereicht von: Dipl.-Ing. Thomas Hänsel
geb. am: 18.02.1982 in Erfurt

Gutachter:

Prof. Dr. Jürgen A. Schäfer, Technische Universität Ilmenau

Prof. Dr. Siegfried Stapf, Technische Universität Ilmenau

Dr. Axel Kauffmann, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie Pfinztal

Tag der Einreichung: 22. November 2010

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24. März 2011

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2011000056

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	5
Tabellenverzeichnis	7
Abkürzungsverzeichnis	9
Kurzfassung	11
Abstract	13
1 Einleitung und Zielstellung	15
1.1 Bipolarplatten für Brennstoffzellen aus Holz	15
1.2 Nanokristalliner Diamant in elektronischen Bauelementen	16
1.3 Schutzschichten aus diamantähnlichem Kohlenstoff	17
1.4 Zielstellung	18
2 Grundlagen	21
2.1 Kohlenstoff und kohlenstoffbasierte Materialien	21
2.2 Einordnung kohlenstoffbasierter Materialien	21
2.3 Biopolymere Cellulose und Lignine	21
2.3.1 Chemische Zusammensetzung und Struktur von Cellulose	22
2.3.2 Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten von Cellulose	22
2.3.3 Chemische Zusammensetzung und Struktur von Ligninen	23
2.3.4 Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten von Ligninen	23
2.3.5 Holzbasierte Polymergemische	24
2.4 Kohlenstoffschichten	24
2.4.1 Nanokristalliner Diamant - NCD	24
2.4.2 Diamantähnlicher Kohlenstoff - DLC	25
2.4.3 Graphit - HOPG	25
2.5 Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie	26
2.5.1 Chemische Verschiebung	28
2.5.2 Theoretische Berechnungen der VB-Spektren mit DFT	28
2.6 Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie	29
2.6.1 Dipolstreuung	30
2.6.2 Stoßstreuung	30
2.6.3 Resonante Streuung	31
2.6.4 Analyse der Schwingungsmoden von Molekülgruppen	31
3 Experiment	33
3.1 MBE-Oberflächenanalytikmodul im Feynmanbau	33
3.1.1 Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS)	33
3.1.2 Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)	34
3.2 HREELS-Anlage im Faradaybau	34

3.2.1	Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS)	34
3.3	HL-Apparatur im Faradaybau	35
3.4	Tribometer am SKLT Beijing	37
3.5	Proben und Präparation	37
3.5.1	Biopolymere	37
3.5.2	NCD-Schichten	37
3.5.3	Diamantähnlicher Kohlenstoff - DLC	38
3.5.4	Referenzproben	38
3.6	Auswertung von XPS	38
3.7	Berechnungen von VB-Strukturen	39
3.8	Auswertung von HREELS	39
4	Ergebnisse und Diskussion	41
4.1	Untersuchungen an Biopolymeren	41
4.1.1	Degradationsverhalten von Cellulose und Ligninen	41
4.1.2	Aufladungseffekte	42
4.1.3	Untersuchungen an Cellulose, Lignin und Pyrolyseprodukten	46
4.1.4	Theoretische Betrachtung der VB-Strukturen	53
4.1.5	Untersuchungen an holzbasierten Verbundmaterialien	57
4.1.6	Elektronenenergieverlustspektroskopie an Biopolymeren	59
4.1.7	Untersuchung der chemischen Beständigkeit gegen Methanol	60
4.1.8	Technische Realisierung der holzbasierten Bipolarplatte	63
4.1.9	Chemische Zusammensetzung der Bipolarplatte	64
4.2	Spektroskopie an nanokristallinen Diamantschichten	65
4.2.1	Thermisch induzierte Oberflächenveränderungen von NCD	65
4.2.2	Einfluss von Sauerstoff und Wasserstoff auf NCD-Oberflächen	70
4.2.3	Oxidation von nanokristallinen Diamantschichten	72
4.2.4	Verluststruktur bei 180 meV	81
4.2.5	Funktionalisierung von Diamant	83
4.3	Untersuchungen an wasserstoffhaltigem DLC	85
4.3.1	HREELS an wasserstoffhaltigem DLC	85
4.3.2	Variation der Informationstiefe	85
4.3.3	Tribologische Eigenschaften von wasserstoffhaltigem DLC	93
5	Zusammenfassung	95
5.1	Cellulose, Lignine und holzbasierte Polymere	95
5.2	Nanokristalliner Diamant	96
5.3	Wasserstoffhaltiger, amorpher Kohlenstoff	96
6	Ausblick	97
	Literaturverzeichnis	99
7	Anhang	109

Abbildungsverzeichnis

1.1	Prinzipskizze einer Direktmethanolbrennstoffzelle	16
1.2	Nanopositionier- und Nanomessmaschine der TU Ilmenau	18
2.1	Chemische Struktur eines β -D-Glukosedimers in Sesseldarstellung und als 3D-Struktur . .	22
2.2	Chemische Strukturen der Lignineinheiten	23
2.3	Aufbau von NCD-Schichten	24
2.4	Dreiphasendiagramm des amorphen Kohlenstoffs	25
2.5	Kristallstruktur von Graphit	25
2.6	Schematische Darstellung der röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie	26
2.7	Darstellung des Streuprozesses eines Elektrons an Oberfläche	29
3.1	MBE-Oberflächenanalytikmodul	34
3.2	HREELS-Anlage	35
3.3	HREELS-Spektrometer	36
3.4	Schematischer Aufbau des HREELS-Spektrometers	36
4.1	Degradation von Cellulose nach Bestrahlung mit Röntgenstrahlung	42
4.2	Degradation von Cellulose nach Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen	43
4.3	XPS-Übersichtsspektrum von Cellulose ohne Neutralisation	43
4.4	Aufladungseffekte bei XPS-Messungen an Cellulose mit gezielter Variation der Neutralisa- toreinstellungen	45
4.5	XPS-Rumpfniveaus von Cellulose, bei 600°C pyrolysiertter Cellulose und bei 1200°C pyro- lysiertter Cellulose	47
4.6	XPS-Rumpfniveaus von Lignin und bei 1200°C pyrolysiertem Lignin	49
4.7	XPS-Valenzbandmessungen von Cellulose und deren Pyrolyseprodukten sowie von Lignin, 1200°C pyrolysiertes Lignin und HOPG	50
4.8	UPS-Valenzbandmessungen von pyrolysiertter Cellulose, pyrolysiertem Lignin und HOPG .	51
4.9	XRD-Messungen von Cellulose-Lignin-Gemischen und HOPG	52
4.10	REM-Bilder von Cellulose sowie deren Pyrolyseprodukten	53
4.11	REM-Aufnahmen sowie Aufnahme mit optischem Mikroskop von bei 1200°C pyrolysiertem Lignin	53
4.12	DFT-optimierte Struktur eines Cellulosemoleküls (verdrilltes Octamer)	54
4.13	Valenzbandstruktur von Cellulose mit XPS gemessen sowie mit DFT für Octamer mit Helixstruktur berechnet	54
4.14	DFT-optimierte Struktur eines Ligninmoleküls	55
4.15	Valenzbandstruktur von Lignin gemessen sowie mit DFT für Ligninmolekül berechnet . .	56
4.16	Rumpfniveauspektren von kohlenstofffaserhaltigem Arboform® vor und nach Pyrolyse bei 1200°C	58
4.17	REM-Aufnahmen von Arboform® und kohlenstoffaserversetztem Arboform®	59
4.18	EELS-Spektren von Cellulose und bei 1200°C pyrolysiertter Cellulose	60
4.19	EELS-Spektren von Lignin und dessem Pyrolyseprodukt	61

4.20 EELS-Spektren von Arboform [®] ohne und mit Kohlenstofffaserzusätzen sowie deren Pyrolyseprodukte	61
4.21 C1s-, O1s- und VB-Spektren gemessen mit XPS vor und nach Methanolangebot von pyrolysiertem Lignin und pyrolysierte Cellulose	62
4.22 Bipolarplatte vor und nach Pyrolyse	63
4.23 XPS-Übersichtsspektrum einer Bipolarplatte	64
4.24 HREELS-Spektren von NCD nach aufeinander folgenden Heizschritten bis 1050°C und anschließendem Wasserstoffangebot	66
4.25 Fits der $\nu\text{C-H}_x$ Moden von NCD nach aufeinander folgenden Heizschritten bis 1050°C und anschließendem Wasserstoffangebot	67
4.26 C1s-Spektren von NCD nach aufeinander folgenden Heizschritten bis 1050°C und anschließendem Wasserstoffangebot	69
4.27 HREELS-Spektren von O- und H-NCD nach Heizschritt bei 350°C	71
4.28 HREELS-Spektren von O-NCD und H-NCD nach Heizschritt bei 900°C	72
4.29 HREELS-Spektren von nanokristallinem Diamant sowie von unterschiedlich oxidierten NCD-Schichten	74
4.30 C1s- und O1s-Rumpfniveauspektren von nanokristallinem Diamant	75
4.31 C1s- und O1s-Rumpfniveauspektren von an Luft, im O-Plasma und mit Chromschwefelsäure oxidierten NCD-Schichten	76
4.32 C1s- und O1s-Rumpfniveauspektren von oxidiertem und mit BH_4 nachbehandeltem NCD, von elektrochemisch und in Ozon oxidierten NCD-Schichten	77
4.33 HREELS-Fits von nanokristallinem Diamant	78
4.34 HREELS-Fits von an Luft, im O-Plasma und mit Chromschwefelsäure oxidierten NCD-Schichten	80
4.35 HREELS-Fits von oxidiertem und mit BH_4 nachbehandeltem NCD, von elektrochemisch und in Ozon oxidierten NCD-Schichten	82
4.36 HREELS an bordotiertem Diamant nach Funktionalisierung mit $-\text{OH-NH}_2$ und $-\text{NH}_2$	84
4.37 HREELS-Spektren von wasserstoffhaltigem DLC vor und nach Heizen bei 350°C	86
4.38 HREELS-Spektren von NCD und DLC nach Heizprozedur von 350°C gemessen bei verschiedenen Primärenergien	88
4.39 Fits der $\nu\text{C-H}_x$ -Moden von a-C:H bei verschiedenen Primärenergien	89
4.40 Oberflächentopographie von a-C:H nach 350°C Heizprozedur	90
4.41 C1s- und O1s-Spektren von a-C:H nach 350°C Heizprozedur gemessen in Normalemission und unter 53° Emissionswinkel	90
4.42 Valenzbandstrukturen von a-C:H nach 350°C Heizen im Vergleich zu HOPG	91
4.43 Reibungsmessung einer Stahlkugel gegen a-C:H als Funktion der Zeit	93
4.44 Reibungsmessung einer Siliziumnitridkugel gegen a-C:H als Funktion der Zeit	94

Tabellenverzeichnis

4.1	Relative atomare Anteile von Cellulose, Lignin und deren Pyrolyseprodukten	46
4.2	Relative atomare Anteile von Arboform [®] und mit Kohlenstofffasern versetztem Arboform [®] vor und nach Pyrolyse	57
4.3	Elektrische Leitfähigkeit von pyrolysiertem Arboform [®]	59
4.4	Graphitartige und diamantartige Anteile im NCD nach verschiedenen Heizschritten sowie H-Angebot	70
4.5	Kohlenstoff- und Sauerstoffanteile sowie Halbwertsbreiten der quasi-elastisch reflektieren Elektronen und Intensitätsverhältnisse $\nu\text{C-H}_x/1. \text{ MV}$ von O-NCD und H-NCD nach verschiedenen Heizschritten	71
4.6	Kohlenstoff- und Sauerstoffanteile sowie Halbwertsbreiten der quasi-elastisch reflektierten Elektronen bei unterschiedlich oxidierten nanokristallinen Diamantschichten	73
4.7	Relative atomare Elementverteilungen in den funktionalisierten Diamantschichten	83
4.8	Relative atomare Zusammensetzung von a-C:H (350°C für 1 h) gemessen mit XPS bei Normalemission und unter Emissionswinkel von 53°	91
4.9	Zuordnung der Verluststrukturen	92

Abkürzungsverzeichnis

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
AFM	engl.: A tomic F orce M icroscope - Rasterkraftmikroskop
BDD	engl.: B oron D oped D iamond - Bordotierter Diamant
CF	engl.: C arbon F iber - Kohlenstofffaser
CVD	engl.: C hemical V apor D eposition - Chemische Gasphasenabscheidung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLC	engl.: D iamond- l ike C arbon - diamantähnlicher Kohlenstoff
DMFC	engl.: D irect M ethanol F uel C ell - Direktmethanolbrennstoffzelle
DOS	engl.: D ensity of S tates - Zustandsdichte
EELS	engl.: E lectron E nergy L oss S pectroscopy - Elektronenenergieverlustspektroskopie
F45	Produktname von Arboform®
FWHM	engl.: F ull W idth at H alf M aximum - Halbwertsbreite
HOPG	engl.: H ighly O riented P yrolytic G raphite - pyrolytischer Graphit
HREELS	engl.: H igh R esolution E lectron E nergy L oss S pectroscopy - hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie
IMFP	engl.: I nelastic M ean F ree P ath - mittlere freie Weglänge
LEED	engl.: L ow E nergy E lectron D iffraction - Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen
MV	Mehrfachverlust
NCD	engl.: N anocrystalline D iamond - nanokristalliner Diamant
NEA	Negative Elektronenaffinität
PAN	Polyacrylnitril
PES	Photoelektronenspektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskop
RMS	engl.: R oot M ean S quare - quadratischer Mittelwert
SKLT	engl.: S tate K ey L aboratory of T ribology - Forschungsinstitut in Beijing
STM	engl.: S canning T unneling M icroscopy - Rastertunnelmikroskopie
UHV	engl.: U ltra H igh V acuum - Ultrahochvakuum
UMT	engl.: U niversal M aterial T ester - Tribometeraufbau der Firma CETR
UPS	engl.: U ltraviolet P hotoelectron S pectroscopy - durch UV-Strahlung induzierte Photoelektronenspektroskopie
VB	Valenzband
XPS	engl.: X -ray P hotoelectron S pectroscopy - durch Röntgenstrahlung induzierte Photoelektronenspektroskopie
XRD	engl.: X -ray D iffraction - Röntgenbeugung

Kurzfassung

Kohlenstoffbasierte Materialien sind von hoher technischer Relevanz in der Energietechnik, Sensorik, Bioelektronik, Mikro- und Nanosystemtechnik sowie in der Verschleißschutztechnik. Beispielsweise kann ein holzbasiertes und somit regeneratives Polymergemisch aus Lignin, Cellulose und Additiven in einem gewöhnlichen Spritzgussverfahren in verschiedenste Geometrien spritzgegossen werden. Eine Idee ist es, durch einen nachfolgenden Pyrolyseprozess das Material nach dem Spritzguss zu graphitisieren. Dadurch könnte es möglich sein, kostengünstige und elektrisch leitfähige Bauelemente zu erstellen, welche beispielsweise als Bipolarplatte in einer Direktmethanolbrennstoffzelle Einsatz finden könnten. Untersuchungen mit Photoelektronenspektroskopie (XPS, UPS) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) wurden durchgeführt, um die Pyrolyseprozesse an Cellulose, Ligninen und holzbasierten Polymergemischen zu verstehen und die Methanolbeständigkeit der Pyrolyseprodukte zu testen. Es hat sich gezeigt, dass mit den Grundmaterialien Cellulose und Lignin geeignete Kandidaten für die Erstellung solcher Bipolarplatten gefunden wurden. Ein Einbau von Kohlenstofffasern kann Formstabilität und Leitfähigkeit des Grundmaterials zusätzlich erhöhen. Die erstellten Bipolarplatten erfüllten fast alle gestellten Spezifikationen und erste Messungen der I-U-Kennlinie einer Direktmethanolbrennstoffzelle waren erfolgreich. Auftretende Verunreinigungen konnten identifiziert und weitere Prozessschritte konkretisiert werden. Auch künstlich hergestellte Schichten aus nanokristallinem Diamant sind aktuelle Forschungsthemen im Bereich der elektronischen Bauelemente. Durch zusätzliche Funktionalisierungen werden Anwendungen wie biokompatible DNA-Sensoren angestrebt. Damit solche Funktionalisierungen erfolgreich umgesetzt werden können, sind Untersuchungen der Oberflächeneigenschaften unabdingbar. Durch Heiz- und Oxidationsprozesse werden die NCD-Schichten oftmals für weitere Prozessschritte vorbehandelt. Detaillierte Untersuchungen der funktionellen Gruppen an der Oberfläche nach verschiedenen Heiz- und Oxidationsprozessen wurden in dieser Arbeit mit hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) und röntgeninduzierter Photoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt. Hierbei hat sich gezeigt, dass durch das Heizen bei Temperaturen ab 900°C eine partielle Graphitisierung stattfindet. Bei einer Temperatur von 1050°C ist der zuvor gebundene Wasserstoff komplett desorbiert. Für Funktionalisierungen nach Oxidationsprozessen ist es entscheidend, welchen Oxidationsprozess man wählt, da die Zusammensetzungen der funktionellen Gruppen sowie der Sauerstoffanteil an der Oberfläche je nach Oxidationsprozess variieren. Kohlenstoffschichten werden zudem als Verschleißschutzschichten verwendet. Hierbei werden hauptsächlich amorphe und zumeist wasserstoffhaltige Schichten (DLC) aufgrund der höheren Wachstumsrate verwendet. Die tribologische Wirksamkeit dieser Schichten beruht auf der Ausbildung einer graphitartigen und somit leicht scherbaren Transferschicht, welche eine schmierende Wirkung im Reibkontakt hat. Die Untersuchungen mit HREELS und XPS ergeben, dass an der Oberfläche von DLC eine Anreicherung der diamantartigen (sp^3) Phase vorliegt. Hierbei könnte eine Graphitisierung vor Verwendung dieses Festschmierstoffes eine signifikante Reduzierung des Initialverschleißes und der damit verbundenen Einlaufzeit bewirken. Diese geringen Verschleißraten in Kombination mit niedrigen Reibungskoeffizienten sind die Hauptfaktoren, um Verbesserungen beispielsweise von Lagern für Nanopositionier- und Nanomessmaschinen zu erreichen, welche unter anderem an der TU Ilmenau entwickelt werden.

Abstract

Carbon-based materials are highly relevant for technical applications in power engineering, sensor systems, bioelectronics, micro and nano systems as well as for tribological applications. For instance, a wood-based and, therefore, regenerative polymer consisting of lignin, cellulose and additives can be injection-moulded in various geometries. One idea is to apply subsequent pyrolysis processes to these materials to graphitize them. Thus, it might be possible to produce cheap and electrical conductive devices, which can be used as bipolar plates in direct methanol fuel cells. Investigations with photoelectron spectroscopy (XPS, UPS) and electron energy loss spectroscopy (EELS) were performed to analyze the pyrolysis of cellulose, lignin as well as wood-based polymer compounds. Additionally, the chemical stability against methanol was tested. It was shown that the base materials cellulose and lignin are possible candidates for the generation of the aimed bipolar plates. Additions of carbon fibers can increase the form stability as well as the conductivity of the matrix material. The produced wood-based bipolar plates achieved the aimed specifications and first measurements of the I-V-characteristics of fuel cells were successful. Occurring contaminations could be identified and further approaches appointed. Also synthetic materials like coatings of nanocrystalline diamond films can be used as electronic devices, as these films are very hard and have high carrier mobilities. Additional, functionalization with molecules are applied to enable an utilization as biocompatible DNA sensor systems. Therefore, surface investigations are absolutely necessary. Annealing as well as oxidation are often used as preliminary processes for further treatments. Detailed investigations of the functional groups at the surface of different annealing and oxidations steps in vacuum are analyzed with high resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) and X-ray induced photoelectron spectroscopy (XPS) in this study. It became evident that annealing up to 900°C results in a partial graphitization of the NCD. Annealing up to 1050°C causes a complete desorption of hydrogen from the surface. For further treatments of oxidized NCD it is important, which oxidation processes and parameters were chosen for the oxidation, as the composition of the functional groups at the surface and the oxygen to carbon ratio varies. Not only for electronic devices, also for the use as protective coatings carbon films are deposited or grown on surfaces. In this case amorphous coatings (also called diamond-like carbon - DLC), which preferably contain hydrogen next to the sp^2 and sp^3 carbon, are mainly used in commercial applications, as these films can be grown and deposited much faster. The tribological performance of these films is based on the generation of a lubricating, graphitic transfer layer at the interface of the tribo contact. The investigations of DLC films with HREELS and XPS indicate an accumulation of the sp^3 carbon at the surface. As this surface region is important to generate the transfer layer, preliminary graphitization processes of these DLC films are supposed to cause a significant reduction of the initial wear and the running-in time. These low wear rates in combination with low and stable coefficients of friction are the key factors to improve for example bearings for nanopositioning and nanomeasuring systems as developed at the Ilmenau University of Technology.

ABSTRACT

Kapitel 1

Einleitung und Zielstellung

Kohlenstoffbasierte Materialien und deren Oberflächeneigenschaften sind aufgrund ihrer vielseitigen chemischen und physikalischen Eigenschaften in nahezu allen Bereichen des täglichen Lebens anzutreffen [1]. Die Materialklasse umfasst sowohl Gase (Methan, Ethan, Propan, usw.) als auch Flüssigkeiten (Methanol, Ethanol, Benzol, Hexadekan, Ionische Flüssigkeiten, usw.) und Festkörper (Diamant, Graphit, Glucose, usw.). Zudem haben sich auch die Nanokohlenstoffe wie Kohlenstoffnanoröhren [2], Fullerene [3, 4], Graphene [5, 6], usw. fest in Wissenschaft und Technik etabliert. Sie besitzen herausragende Eigenschaften, die neue Technologien wie beispielsweise Weltraumfahrtstühle [7] und Hochleistungsnanoelektronik [5, 8, 9, 10, 11] ermöglichen könnten. Bei den kohlenstoffbasierten Festkörpern existiert eine Vielzahl an kristallinen und auch amorphen Strukturen, wodurch zusätzlich eine breite Vielfalt an physikalischen Eigenschaften ermöglicht wird. So ist Diamant beispielsweise das härteste bekannte Material [12], während Polymere durchaus sehr weich sein können [13]. Die elektrischen Eigenschaften variieren von absolutem Isolatorverhalten wie beim Diamant [14] bis hin zu elektrisch leitfähigem Graphit [15]. Hier können in oberflächen- und grenzflächennahen Bereichen die physikalischen Eigenschaften von den Volumeneigenschaften stark abweichen. Beispielsweise besitzt wasserstoffpassivierter Diamant eine hohe Oberflächenleitfähigkeit mit zudem hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten [16], obgleich er mit einer Bandlücke von 5,5 eV ein elektrisches Isolatormaterial ist. Insbesondere für elektronische Bauelemente wie Transistoren und Sensoren sowie für funktionelle Materialien sind somit die Oberflächeneigenschaften der kohlenstoffbasierten Materialien von großer Bedeutung. Der Nutzen und die Verwendungsmöglichkeiten dieser Materialien hängen hierbei wesentlich von den Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften ab, weil dort Wechselwirkungen sowie chemische Reaktionen stattfinden. Hierbei sind die funktionellen Gruppen an der Oberfläche sehr entscheidend. Diese können durch gezielte Behandlungsschritte wie Heiz- und Oxidationsprozesse variieren und durch verschiedene Oberflächenanalysemethoden charakterisiert werden. Dadurch ist es unter anderem möglich, wissenschaftlich und technisch relevante Aussagen über Reaktivitäten und Temperaturstabilitäten zu treffen. Aufgrund der außergewöhnlichen Vielfalt an kohlenstoffbasierten Materialien konnten in dieser Arbeit nur ausgewählte und anwendungsspezifische Fragestellungen bearbeitet werden. Thematisch wird einerseits die Verwendung von regenerativen Polymeren in der Brennstoffzellentechnologie und andererseits künstlich hergestellte Kohlenstoffbeschichtungen behandelt, welche sowohl für elektronische als auch für mechanische Bauelemente genutzt werden können.

1.1 Bipolarplatten für Brennstoffzellen aus Holz

Bipolarplatten dienen in der Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC) zum Trennen der einzelnen Reaktionszellen [17]. In diesen Zellen wird Methanol in einem katalytischen Prozess (Pt-basierter Katalysator) zu Kohlenstoffdioxid und Wasser umgesetzt [18]. Dabei wird chemische Energie freigesetzt, welche in Form von elektrischem Strom abgegriffen werden kann (siehe Abbildung 1.1). Durch die Realisierung einer Methanolwirtschaft, bei der idealerweise Methanol durch chemische Prozesse aus der Luft gewonnen wird, könnten durch energieeffiziente und kostengünstige Direktmethanolbrennstoffzellen die Energieprobleme der Welt gelöst werden [19].

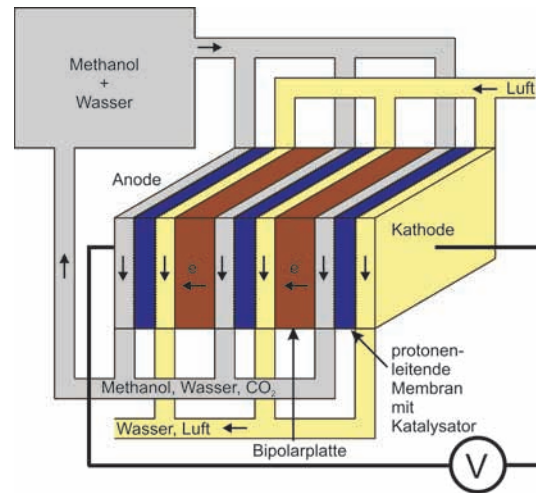


Abbildung 1.1: Prinzipskizze einer Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC). Die im Methanol gespeicherte chemische Energie wird durch Umwandlung von Methanol in Kohlenstoffdioxid und Wasser in nutzbare, elektrische Energie umgewandelt. Hierbei dient die Bipolarplatte als Elektrode, welche die einzelnen Reaktionszellen elektrisch kontaktiert.

Die Bipolarplatten dienen hierbei als elektrische Kontaktierung zwischen den Reaktionszellen und müssen somit elektrisch leitfähig und zum anderen gasdicht und chemisch inert gegen die verwendeten Chemikalien Wasser, Methanol und Kohlenstoffdioxid sein. Diese Bipolarplatten werden oftmals aus nichtporösen Graphitplatten erstellt [17], in welche dann Kanalstrukturen gefräßt werden; ein technisch und finanziell aufwendiges Verfahren (über 80% der Brennstoffzellenkosten entfielen im Jahr 2000 auf die Bipolarplatte und Elektroden [20]), welches durch Spritzgussverfahren ersetzt werden könnte [21]. Hierbei ist die geringe elektrische Leitfähigkeit der verschiedenen Spritzgussmaterialien das Hauptproblem. Die Leitfähigkeiten können beispielsweise durch Zusätze von Kohlenstoffnanoröhren oder Russ erhöht werden [22]. Ein anderer Ansatz, die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen, ist eine Pyrolyse des Spritzgussproduktes durchzuführen. Im Rahmen des vom BMBF geförderten Verbundprojektes Arbopyrnet wurde überprüft, ob eine Erstellung von Bipolarplatten durch die Pyrolyse von holzbasierten Spritzgussmaterialien (Arboform® [23, 24]) möglich ist [25]. Diese Machbarkeitsstudie wurde durch oberflächenanalytische Untersuchungen seitens der TU Ilmenau wesentlich vorangetrieben. Es stellte sich unter anderem die Frage, ob die Polymere Lignin und Cellulose, welche den Hauptanteil des holzbasierten Spritzgussmaterials ausmachen, als Ausgangsmaterialien für die Bipolarplatte geeignet sind. Hierbei sind insbesondere die chemische Zusammensetzung, Grad der Graphitisierung sowie die chemische Stabilität gegen Methanol nach der Pyrolyse entscheidend, um die geforderten Spezifikationen zu erreichen [17]. Zerstörungsfreie, chemische Untersuchungen mit Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) sind hierbei geeignet, oberflächensensitiv die chemischen Veränderungen durch die Pyrolyse zu bestimmen und dadurch unter anderem Aussagen über die Realisierbarkeit einer holzbasierten Bipolarplatte zu treffen.

1.2 Nanokristalliner Diamant in elektronischen Bauelementen

Diamant ist extrem hart, chemisch inert, besitzt eine große Bandlücke (5,5 eV), eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit und eine hohe thermische Leitfähigkeit [16, 26]. Zudem weisen wasserstoffpassivierte Diamantoberflächen eine negative Elektronenaffinität auf. Es kommt zu einer starken Aufwärtsbandverbiegung an der Oberfläche, wobei das Valenzband bis an das Fermi-niveau heranreicht [27, 28, 29]. Hierbei kann Diamant Elektronen an Adsorbate abgeben und es kommt zu einer Löcherakkumulation an der Oberfläche [30, 31]. Einkristalline Diamantschichten sind allerdings nur mit hohem technischen Aufwand herstellbar und zudem teuer. Im Vergleich dazu sind polykristalline Diamantschichten preiswerter und ha-

ben vergleichbare elektrische Eigenschaften. Ein wesentlicher Vorteil der nanokristallinen im Vergleich zu anderen polykristallinen Diamantschichten sind die vergleichsweise geringen Rauheiten. Deshalb wird in Bauelementen zumeist nanokristalliner Diamant genutzt. Zur Strukturierung von Diamant werden neben Heizprozessen auch Sauerstoff-, Wasserstoff- [32, 33] sowie H_2/O_2 - [34] und CF_4/O_2 -Plasmaverfahren [35] genutzt. Neben der Dotierung beispielsweise mit Bor [36, 37], Phosphor [37] und Stickstoff sind Sauerstoffbedeckungen sowie funktionelle Gruppen an der Oberfläche wesentliche Einflussparameter auf die elektrischen Eigenschaften dieser Schichten. So kann man mit sauerstoffbedeckten Oberflächen ein Isolatormaterial erhalten, während sich wasserstoffpassivierter Diamant durch seine gute elektrische Leitfähigkeit auszeichnet. Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen korreliert mit STM, XPS sowie ein daraus abgeleitetes Bänderschema haben gezeigt, dass die elektrischen Eigenschaften von leitfähig bis isolierend über den Sauerstoffanteil eingestellt werden können [38]. Diese Eigenschaften machen es besonders attraktiv, Diamantschichten als Elektronenemitter [39] und in elektronischen Bauelementen zu verwenden, da sie zudem noch biokompatibel sind. So werden strukturierte Diamantoberflächen beispielsweise zur Zellkultivierung genutzt [35], wodurch auch Anwendungen als Prothesen ermöglicht werden könnten [40]. Des Weiteren ist es gelungen, durch Funktionalisierungen mit Aminogruppen das Protein GFP strukturiert auf Diamantoberflächen anzubinden [41], wodurch gezeigt werden konnte, dass diese Schichten auch zum Anbinden von DNA genutzt werden können. Ein Dünnschichttransistor aus funktionalisiertem polykristallinem Diamant wurde realisiert [42], welcher zudem eine hohe Sensitivität bezüglich funktioneller Gruppen auf der Oberfläche besitzt. Bei der Funktionalisierung wird oftmals ein photochemischer Prozess genutzt, bei denen Moleküle mit endständigen Alkengruppen unter UV-Bestrahlung auf wasserstoffpassivierten Diamantoberflächen gebunden werden. Hierbei kommt es vermutlich zu einem Austausch des Wasserstoffs mit dem Molekül. Insbesondere die Bindungen des Kohlenstoffs zum Wasserstoff auf der Oberfläche sind mit den meisten Messmethoden schwierig zu bestimmen, da beispielsweise bei XPS der Wechselwirkungsquerschnitt von Wasserstoff sehr gering ist [43], und die chemische Verschiebung zwischen $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$ und $-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ nicht aufgelöst werden kann. Die hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie ermöglicht zerstörungsfreie Untersuchungen von C-H Schwingungsmoden. Durch eine Korrelation mit der Photoelektronenspektroskopie ist es möglich, die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche zu identifizieren. Für die Präparation sowie Strukturierung von NCD werden unter anderem Heizprozesse bis 1100°C sowie Oxidationsprozesse durchgeführt, wobei die Erzeugung von polaren Gruppen wie $-\text{C}=\text{O}$ und $-\text{C}-\text{O}-$ entscheidend für die Anbindung von Polymeren auf der Oberfläche sind [44]. Hierbei sind die an der Oberfläche stattfindenden Vorgänge nur unzureichend bekannt. In dieser Arbeit wurde sowohl das thermische Verhalten der funktionellen Gruppen als auch unterschiedliche Oxidationsmechanismen an der Oberfläche untersucht und daraus Schlüsse für die Funktionalisierung von Diamantschichten gezogen. Diese Untersuchungen sollen helfen, die schon teilweise erfolgten Funktionalisierungen noch effektiver zu gestalten und weitere Fortschritte in der Funktionalisierung von Diamantoberflächen zu erzielen.

1.3 Schutzschichten aus diamantähnlichem Kohlenstoff

Amorphe Kohlenstoffschichten oder auch diamantähnliche Kohlenstoffe (DLC) können im Vergleich zu Diamantschichten mit wesentlich geringerem Aufwand hergestellt werden. Hierfür kann ein weiterer Parameterbereich mit relativ hohen Abscheideraten (typischerweise 0,3 bis $3\mu\text{m}/\text{h}$) genutzt werden [45, 46], wobei die Substrattemperatur nicht geregelt werden muss. Allerdings werden mit technologisch höherem Aufwand auch hohe Abscheideraten von Diamant bei Substrattemperaturen von 1200°C erreicht ($30\mu\text{m}/\text{h}$ [47]). Die im Abscheideprozess entstehenden DLC-Schichten bestehen aus statistisch verteilten Anteilen von diamantartigen (sp^3) und graphitartigen (sp^2) Kohlenstoffen, welche zudem je nach Herstellungsprozess Wasserstoffanteile beinhalten können [48]. Elektrische Eigenschaften werden hierbei stark von der graphitischen Phase bestimmt und daher sind diese Schichten für elektronische Bauelemente weniger interessant [45]. Die vermutlich bekannteste Anwendung von diamantähnlichen Kohlenstoffen ist die Schutzbeschichtung auf Festplatten und deren Lesköpfen [49, 50]. Des Weiteren werden Schutzschichten aus DLC auf Rasierklingen [46], Kolbenringen, Tassenstößeln, Einspritzdüsen und vielen anderen Bauteilen im Automobilbau sowie bei Implantaten und Bohrköpfen in der Medizintechnik verwendet [51]. Die graphitartige Phase ist unter Normalbedingungen thermodynamisch bevorzugt, weshalb diese Schichten metastabil sind [46]. Je höher der Anteil an diamantartigem Kohlenstoff ist, desto härtere

1.4. ZIELSTELLUNG

Schichten werden erreicht [52], wobei ein höherer Wasserstoffanteil eine geringere Härte der Schicht zur Folge hat. Durch eine relativ hohe Härte wird auch eine gute Verschleißbeständigkeit erzielt. Zusätzlich wird durch die amorphen Kohlenstoffschichten eine Festkörperschmierung erreicht, indem im Reibkontakt bei hohen Kontaktdrücken und damit einhergehenden hohen Kontakttemperaturen eine graphitartige Transferschicht erzeugt wird. Die Erzeugung dieser graphitartigen Schicht beruht auf der Umwandlung des diamantähnlichen Materials in die thermodynamisch bevorzugte graphitartige Phase. Diese Schicht lässt sich schon bei geringen Kräften scheren und dadurch wird die Reibungskraft signifikant reduziert [53, 54]. Es hat sich zudem gezeigt, dass die wasserstoffhaltigen Schichten im Vergleich zu den wasserstofffreien Schichten oftmals die besseren Reibungseigenschaften aufweisen, da vermutlich durch die Wasserstoffpassivierung keine chemischen Bindungen zwischen den Reibpartnern im Reibkontakt ausgebildet werden [55, 56]. Inwieweit die funktionellen Gruppen an der Oberfläche dieser Schichten die tribologischen Eigenschaften beeinflussen, ist noch nicht ausreichend untersucht. Auch die Zusammensetzungen an der Oberfläche nach den Wachstumsprozessen insbesondere in Verbindung mit dem Wasserstoffgehalt erfordern genauere Untersuchungen, da gerade die Anbindung des Wasserstoffs zu einer signifikanten Reduzierung der Reibungskräfte im Tribokontakt führt. Diese Untersuchungen sollen die Basis für spätere Reibungsexperimente sein, welche eine Bestimmung der Zusammensetzung des Transferfilms sowie die Optimierung von Tribosystemen ermöglichen. Dadurch könnten Systeme mit stabiler und regelbarer Reibung in Verbindung mit niedrigem Verschleiß ohne tribologischen Einlauf realisiert werden, welche beispielsweise bei Lagern und Führungen in Nanopositionier- und Nanomessmaschinen von enormer Bedeutung sind [57]. In Abbildung 1.2 ist ein Foto der Nanopositionier- und Nanomessmaschine der TU Ilmenau dargestellt. Dieses wurde in eine Vakuumkammer eingebaut, um eine geringere Störanfälligkeit durch atmosphärische Schwankungen zu erreichen.

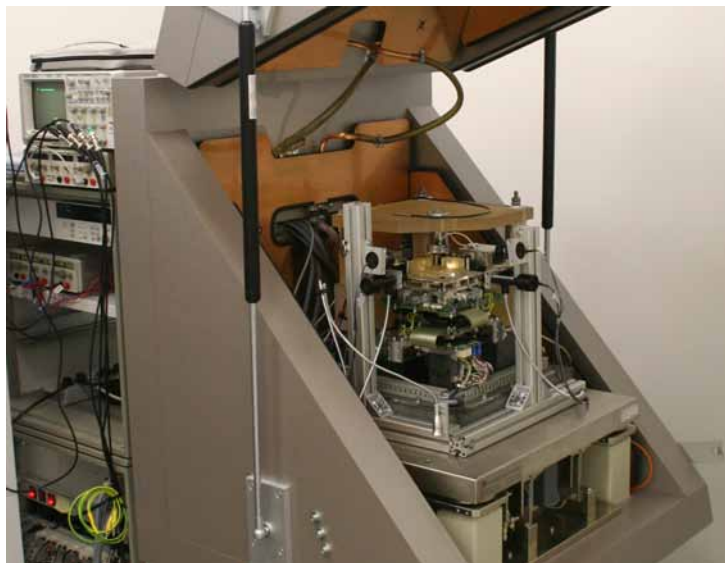


Abbildung 1.2: Nanopositionier- und Nanomessmaschine der TU Ilmenau. Diese wurde in eine Vakuumkammer integriert. Die Bewegung und Regelung der Positionierung geschieht durch mechanische Lager und Antriebe, wobei hierbei eine stabile und möglichst geringe Reibung benötigt wird. Abbildung zur Verfügung gestellt von Dr. T. Hausotte und Prof. Dr. E. Manske (Sonderforschungsbereich 622).

1.4 Zielstellung

Die Oberflächeneigenschaften von Cellulose, Lignin und Arboform[®] sind zu bestimmen und messbedingte Einflüsse abzuschätzen. Hierbei sind insbesondere die funktionellen Gruppen an der Oberfläche von entscheidender Bedeutung. Die Pyrolyseprodukte dieser Polymere sollen mit spektroskopischen Methoden untersucht werden und dadurch zum Verständnis der Pyrolysevorgänge beitragen. Mögliche Konzepte

zur Verbesserung der Ausgangsmaterialien sowie der Pyrolyseprozesse sollen getestet und eine Eignung der Grundmaterialien für die Verwendung als Bipolarplattenmaterial einer Direktmethanolbrennstoffzelle überprüft werden.

Durch systematische Oberflächenmodifikationen mit Heiz- und Oxidationsprozessen soll deren Einfluss auf die chemischen Zusammensetzungen und funktionellen Gruppen der nanokristallinen Diamantschichten mit HREELS und XPS bestimmt werden. Hierbei sollen unter anderem technisch relevante Oxidationsprozesse wie beispielsweise anodische Polarisation und Sauerstoffplasmaoxidation untersucht werden, um Aussagen für industrielle Anwendungen zu treffen.

Eine kommerziell verfügbare und technisch genutzte, wasserstoffhaltige, amorphe Kohlenstoffbeschichtung wird mit HREELS und XPS charakterisiert. Hierbei ist ein Hauptaugenmerk das Verhältnis von graphitartigen und diamantartigen Anteilen im oberflächennahen Bereich. Die tribologische Wirksamkeit dieser Beschichtungen ist mit Reibungsexperimenten zu belegen und Optimierungsmöglichkeiten sind aufzuzeigen.

Kapitel 2

Grundlagen

Diese Arbeit beschäftigt sich mit kohlenstoffbasierten Materialien, mit anderen Worten mit chemischen Verbindungen, die zu einem wesentlichen Anteil aus Kohlenstoff bestehen. Zur besseren Einordnung dieser Arbeit wird im Folgenden ein Überblick über Kohlenstoff sowie über die untersuchten, kohlenstoffbasierten Materialien gegeben.

2.1 Kohlenstoff und kohlenstoffbasierte Materialien

Die Elektronegativität von Kohlenstoff nach der Pauling-Skala beträgt 2,55. Dadurch bildet Kohlenstoff in Verbindung mit anderen Elementen fast ausschließlich Valenzbindungen aus. Bei den sich ausbildenden Valenzbindungen gibt es entsprechend der Valenzstrukturtheorie mehrere Hybridisierungsmöglichkeiten (sp^1 , sp^2 , sp^3 , ...), deren Ausbildung für Kohlenstoffbindungen fast immer energetische Vorteile bringt. Diese chemischen Bindungen sind thermodynamisch stabil. Dadurch hat Kohlenstoff die vermutlich größte Wandlungsfähigkeit als Bindungspartner bei der Ausbildung von chemischen Bindungen mit sich selbst und anderen Elementen. Je nach Anzahl und Art der Bindungspartner sowie Konfiguration der Bindungen variiert beispielsweise der Aggregatzustand der kohlenstoffbasierten Verbindungen von gasförmig (Methan, Ethan, usw.) über flüssig (Öle, Fette, usw.) bis fest (Polymere, Graphit, Diamant, usw.). Die mechanischen Eigenschaften variieren von extrem hart bis elastisch und weich. Während Diamant das härteste in der Natur vorkommende Material ist, sind Polymere durchaus elastisch und weich. Die elektrischen Eigenschaften reichen von absoluten Isolatormaterialien wie reinem Diamant mit hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten (Bandlücke: direkt 7,5 eV, indirekt 5,5 eV, Elektronenbeweglichkeit bis 4500 cm²/Vs [16]) bis hin zu metallisch leitfähigen Materialien wie Graphit, welches zudem noch anisotrope Eigenschaften aufweist. Aufgrund der Vielfalt und Wandlungsfähigkeit von kohlenstoffbasierten Materialien erscheint es wenig verwunderlich, dass Kohlenstoffverbindungen die Grundlage unseres Lebens bilden.

2.2 Einordnung kohlenstoffbasierter Materialien

Die kohlenstoffbasierten Materialien, die in dieser Arbeit untersucht wurden, sind zum einen natürliche Polymere wie Cellulose und Lignine, und zum anderen künstlich hergestellte nanokristalline Diamantschichten (NCD) und amorphe Kohlenstoffschichten (DLC). Die Polymere könnten als Bipolarplattenmaterial in der Brennstoffzelle Anwendung finden, während die Beschichtungen aus NCD und DLC schon jetzt für elektronische Bauelemente und Schutzschichten verwendet werden. Im Folgenden wird auf die untersuchten Materialsysteme genauer eingegangen.

2.3 Biopolymere Cellulose und Lignine

Cellulose und Lignin sind typische Vertreter der Stoffklasse Biopolymere, also chemische Verbindungen, die aus einer Vielzahl von gleichen Grundbausteinen, den sogenannten Monomeren, aufgebaut sind und

2.3. BIOPOLYMERE CELLULOSE UND LIGNINE

auf natürlichem Wege beispielsweise in Pflanzen gebildet werden. So findet man Cellulose als Hauptbestandteil in fast allen pflanzlichen Zellwänden, wobei schon lange bekannt ist, dass die Cellulose auch kristalline Bereiche ausbildet [58]. Insbesondere in holzenden Pflanzen lagert sich zudem Lignin ein, um die mechanische Stabilität der jeweiligen Pflanze zu steigern. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass Cellulose das am häufigsten vorkommende Polymer ist und Lignin bildet neben der Cellulose den Hauptbestandteil im Holz. Aufgrund des hohen Angebots an diesen Polymeren und der Tatsache, dass diese rasch nachwachsen, ermöglichen sie schon jetzt eine nachhaltige und somit umweltfreundliche Nutzung. Im Folgenden werden die chemischen Zusammensetzungen und die Strukturen von Cellulose und Ligninen genauer erläutert.

2.3.1 Chemische Zusammensetzung und Struktur von Cellulose

Die Cellulose besteht aus einer Vielzahl von mehreren hundert sauerstoffverbrückten β -D-Glucoseeinheiten (Abbildung 2.1). Zwei β -1,4-glycosidisch verbundene β -D-Glucoseeinheiten bilden die Cellobiose, das Monomer der Cellulose. Im Gegensatz zur Stärke existieren keine Seitenketten, sodass bei der Polymerisation eine lange Kette entsteht, die trotz polarer OH-Gruppen aufgrund des sterischen Aufbaus nicht wasserlöslich ist. Ursache hierfür ist die Ausbildung einer platzsparenden teilweise chiralen Struktur, sodass es den Wassermolekülen nicht möglich ist, sich zwischen die verbrückten Monomere einzulagern und somit die verknäulten Cellulosestränge von einander zu trennen. In Abbildung 2.1 ist schematisch der Aufbau eines Cellulosemonomers, auch Cellobiose genannt, dargestellt.

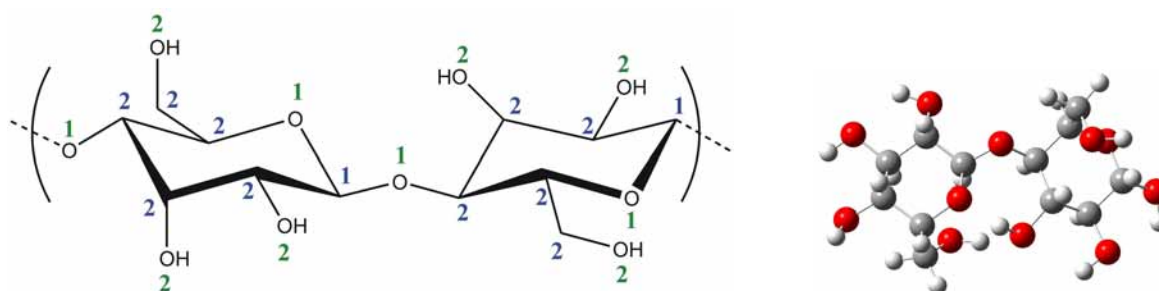


Abbildung 2.1: Chemische Struktur eines β -D-Glukosedimers in Sesseldarstellung (links, aus [59]) und als 3D-Struktur (rechts). In 3D-Darstellung ist Kohlenstoff grau, Wasserstoff weiß und Sauerstoff rot dargestellt. Die Glukosedimere verketten sich über die OH-Randgruppen zu langen Ketten. An die OH-Gruppen lagert sich Wasser über Wasserstoffbrückenbindungen an und beeinflusst zusätzlich die Struktur.

2.3.2 Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten von Cellulose

Die Cellulose ist chemisch sehr stabil und trotz polarer Gruppen nicht wasserlöslich bei Raumtemperatur, da starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymersträngen ausgebildet werden. In wenigen Lösungsmitteln wie beispielsweise Schweizer Reagenz ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) oder Ionischen Flüssigkeiten ist Cellulose löslich [60] sowie in Säuren quellbar und spaltbar. Ab Temperaturen von 180°C bis 200°C wird die Cellulose thermisch zersetzt. Cellulose ist ein elektrisches Isolatormaterial. Mit Wasser werden Wasserstoffbrückenbindungen gebildet, wobei der Wasseranteil die physikalischen und elektrischen Eigenschaften beeinflusst [61]. Cellulose ist das häufigste Polymer auf Erden und bildet einen wesentlichen Bestandteil des pflanzlichen Lebens. Es werden jährlich in der Größenordnung von 250000 t Cellulose in Deutschland verarbeitet, bei weitem mehr als Zucker (Daten aus [62] 2001). Es ist mittlerweile möglich, Cellulose durch katalytische Prozesse in Glukoseeinheiten zu trennen [63]. Technisch wird die Cellulose bei einer Vielzahl von Anwendungen genutzt, beispielsweise als Hauptbestandteil im Papier, Filterpapier und Kleidung. In der Pharmaindustrie wird Cellulose unter anderem als Träger von Wirkstoffen genutzt. Sie findet Verwendung als Dämm- und Isolatormaterial sowie als Füllmaterial für Säulenchromatographie sowie als Substratmaterial für verschiedenste Analysemethoden [64]. Verwendungen in elektronischen Bauelementen wie Batterien wurden technisch realisiert [65]. Cellulose bildet einen wesentlichen

Bestandteil von Bio-Öl, dessen Aufwertung beispielsweise durch katalytische Pyrolyseprozesse ein aktuelles Forschungsthema ist [66]. Optisch transparente Papiere bestehend aus Cellulosefasern mit Faserdicken unter 20 nm [67] werden es in Zukunft ermöglichen, auf Cellulose basierende elektronische Bauelemente mit immer kleiner werdenden Strukturen zu erzeugen. Dies lässt auf weitere innovative Anwendungen hoffen.

2.3.3 Chemische Zusammensetzung und Struktur von Ligninen

Lignine sind amorphe, feste Polymere, die durch die Vernetzungen der drei verschiedenen Lignineinheiten Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol entstehen. In der folgenden Abbildung 2.2 sind die verschiedenen Monomere von Lignin dargestellt.

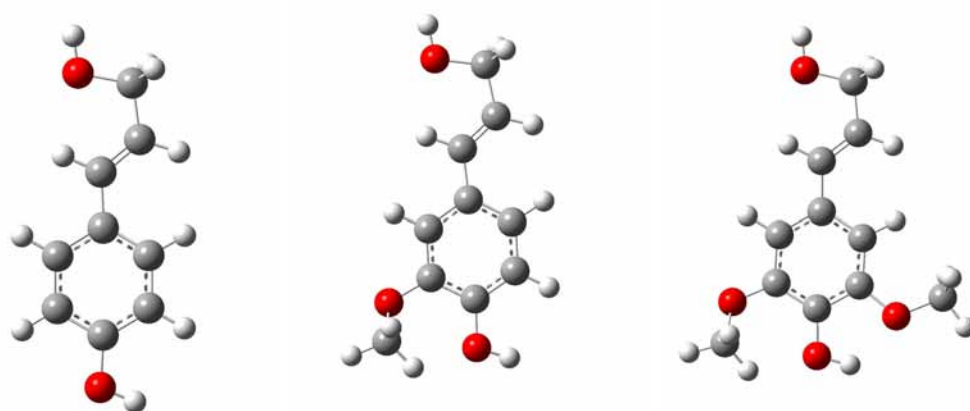


Abbildung 2.2: Chemische Strukturen der Lignineinheiten Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol. Kohlenstoff ist grau, Wasserstoff weiß und Sauerstoff rot dargestellt. Die aus diesen Monomeinheiten entstehenden Strukturen sind amorph und unterscheiden sich zusätzlich in der prozentualen Zusammensetzung der Lignineinheiten.

Lignine stärken durch Einlagerungen in den Zellen die Stützstruktur von Pflanzen [68]. Sie sind somit neben der Cellulose ein sehr wesentlicher Bestandteil von Bäumen, wobei die Lignine entsprechend der Baumarten variieren. Man geht davon aus, dass das Lignin im ganzen Baum miteinander vernetzt ist, sodass der jeweilige Baum nur ein Ligninpolymer enthält. Bei der Verarbeitung von Holz werden Ketten im Lignin getrennt, sodass die daraus entstehenden Ligninpolymere in der Regel Molekülmassen von 5000 bis 10000 atomaren Masseeinheiten besitzen. Durch den hohen Anteil an aromatischen Kohlenwasserstoffen sind Lignine nur schwer durch biologische Prozesse abbaubar [69]. Aufgrund einer Vielzahl von Trennungungsverfahren von Cellulose und Ligninen sowie der Variationen der Zusammensetzungen entsprechend der Baumarten ist es schwierig, die Zusammensetzungen dieser Polymere aufzuschlüsseln. So findet man beispielsweise auch in aktuellen Veröffentlichungen immer wieder abweichende Aussagen über den Anteil an -C-OH und Carbonatbindungen [70].

2.3.4 Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten von Ligninen

Die Lignine variieren aufgrund ihrer amorphen Struktur und unterschiedlichen relativen Zusammensetzungen der Lignineinheiten in ihren physikalischen Eigenschaften. Sie sind generell wasserunlöslich und chemisch sehr stabil. Die Glasübergangstemperatur liegt bei 100°C bis 170°C [71]. Aufgrund des im Vergleich zu Cellulose prozentual geringeren Sauerstoffanteils haben Lignine einen höheren Brennwert. Lignine stellen etwa 20% der Biomasse weltweit [72]. Verwendungen finden Lignine somit im Wesentlichen als Brennmaterial [72, 73] oder auch als Füllstoffe für Polymergemische [23, 62, 74]. Aktuelles Forschungsthema ist oftmals die Optimierung solcher Verbrennungsprozesse beispielsweise durch Pyrolyseprozesse [73, 75, 76, 77] unter Berücksichtigung von Umweltaspekten. Eine Verwendung von Ligninen

2.4. KOHLENSTOFFSCHICHTEN

als Grundmaterial für Elektroden ist somit ein interessanter Versuch, eine Nutzbarkeit auch für elektrische Bauelemente zu testen [25].

2.3.5 Holzbasierte Polymergemische

Im Rahmen des Projektes Arbopyrnet wurden kommerzielle, holzbasierte Materialien mit dem Namen Arboform[®] untersucht. Hierbei handelt es sich um Cellulose-Lignin-Gemische mit weiteren Zusätzen, die es unter anderem ermöglichen, das Material in einem Spritzgussverfahren in beliebige Formen zu spritzgießen. Ähnlich wie beim Holz handelt es sich um ein Gemisch aus Cellulosefasern und dem Füllmaterial Lignin, sodass das Polymergemisch durch die Fasern gegen Zugbeanspruchungen und durch das Füllmaterial gegen Druckbelastungen stabilisiert wird. Durch die Kombination von Fasern mit einem Füllmaterial wird ein Faserverbundwerkstoff realisiert.

2.4 Kohlenstoffschichten

Im Rahmen der Arbeit wurden Kohlenstoffschichten und -beschichtungen aus nanokristallinem Diamant (NCD) und amorphem Kohlenstoff (DLC) untersucht. Referenzmaterial aus reinem Kohlenstoff ist Graphit. Auf grundlegende Eigenschaften dieser Materialien wird im Folgenden näher eingegangen.

2.4.1 Nanokristalliner Diamant - NCD

Diamant ist eine Modifikation des Kohlenstoffs, bei der die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome eine Zinkblende- oder auch Diamantstruktur ausbilden [1, 78]. Beim nanokristallinen Diamant (NCD) handelt es sich zumeist um polykristalline Schichten, deren Kristallite aus Diamant einen Durchmesser von unter 100 nm haben. An den Korngrenzen kommt es abhängig vom Herstellungsprozess zu einer Passivierung zumeist aus Wasserstoff und/oder graphitartigen Phasen. In der Abbildung 2.3 ist der Aufbau schematisch dargestellt.

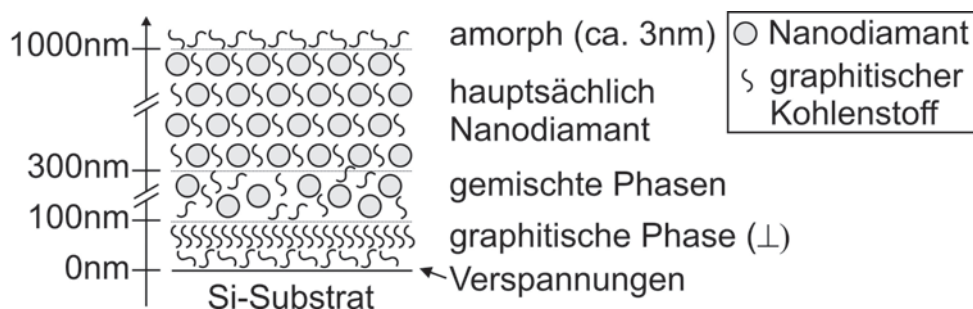


Abbildung 2.3: Aufbau von NCD-Schichten. Die Nanokristalle aus Diamant sind zumeist mit Wasserstoff passiviert und/oder besitzen graphitartige Randschichten. Abbildung nach Michaelson und Hoffman [79].

Entsprechend der Klassifikation vom Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST in Braunschweig werden die Kohlenstoffschichten in Plasmapolymerschichten, amorphe Kohlenstoffschichten und kristalline Schichten unterteilt. Nanokristalline Diamantschichten mit Kristallitgrößen unter 100 nm sind somit nur ein kleiner Teil der möglichen Kohlenstoffbeschichtungen, die zum Verschleißschutz oder aber auch für Sensorsysteme genutzt werden können. Allerdings haben die harten und somit verschleißbeständigen NCD-Beschichtungen neben der erreichbaren geringen Rauigkeit zusätzlich noch sehr nützliche elektronische Eigenschaften wie hohe Ladungsträgermobilitäten (für Elektronen bis $4500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, für Löcher bis $3800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [16]) und die negative Elektronenaffinität (NEA, $\chi_{C:H} = -1,3 \text{ eV}$ [80]), sodass es im Rahmen der Arbeit zweckmäßig war, genau diese Schichten zu untersuchen.

2.4.2 Diamantähnlicher Kohlenstoff - DLC

Diamantähnlicher Kohlenstoff (DLC - diamond-like carbon) umfasst die Stoffgruppe von amorphen Kohlenstoffen. Hierbei liegt eine zufällige, statistisch verteilte Anordnung von graphitartigem (sp^2) in Kombination mit diamantartigem (sp^3) Kohlenstoff vor. Neben Kohlenstoff ist der Hauptbindungspartner von diamantähnlichem Kohlenstoff der Wasserstoff. In Abbildung 2.4 ist das Dreiphasendiagramm des Kohlenstoffs, bestehend aus sp^2 - und sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff sowie Wasserstoff, dargestellt. Nicht alle Mischungsverhältnisse dieser drei Anteile sind stabil. Die hier untersuchte diamantähnliche Kohlenstoffschicht enthält einen hohen graphitartigen Anteil (siehe Unterpunkt 3.5.3 auf Seite 38) und Wasserstoff (nach allgemeiner Klassifikation abgekürzt a-C:H).

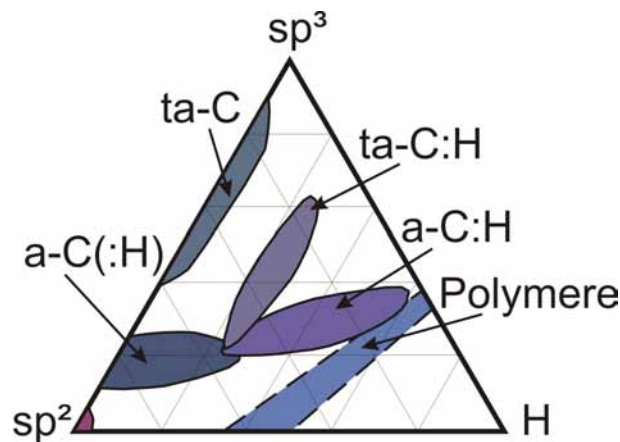


Abbildung 2.4: Dreiphasendiagramm des amorphen Kohlenstoffs (nach [45]). Stabile Phasen des amorphen Kohlenstoffs entstehen aus einer Kombination von graphitartiger (sp^2) und diamantartiger Phase (sp^3) sowie einem Anteil aus Wasserstoff. In dieser Arbeit wurde wasserstoffhaltiges DLC (a-C:H) untersucht, da es herausragende tribologische Eigenschaften besitzt.

2.4.3 Graphit - HOPG

Graphit ist eine Modifikation des Kohlenstoffs, in welcher die Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert vorliegen und eine hexagonale oder auch trigonale Kristallstruktur bilden [1]. Die Lagenstruktur ist in Abbildung 2.5 gezeigt und stellt die unter Normalbedingungen thermodynamisch stabilste Kohlenstoffmodifikation dar.

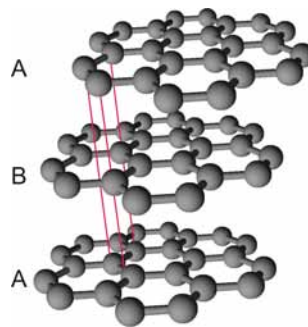


Abbildung 2.5: Kristallstruktur von Graphit. Die in hexagonaler Anordnung über stabile σ -Bindungen gebundene Kohlenstoffatome binden über delokalisierte π -Bindungen senkrecht zur Basalfläche in der Stapelreihenfolge ABAB... . Der Kohlenstoff ist sp^2 -hybridisiert. Graphit ist die thermodynamisch stabilste Modifikation des Kohlenstoffs unter Normalbedingungen.

Die einzelnen Kohlenstoffschichten sind über schwache, delokalisierte π -Bindungen verbunden, während in den Kohlenstoffschichten die nächsten Nachbaratome sehr stabile σ -Bindungen aufbauen. Dadurch entsteht eine Anisotropie in den mechanischen und den elektrischen Eigenschaften, worauf hier nicht weiter im Detail eingegangen werden soll. In dieser Arbeit wurde hochorientierter, pyrolytischer Graphit (highly oriented pyrolytic graphite - HOPG) als Referenzmaterial für die Elektronenspektroskopie genutzt.

2.5 Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Die in der Arbeit untersuchten Proben wurden mit Photoelektronenspektroskopie untersucht, weswegen im Folgenden die Grundlagen dieser Analysemethode kurz vorgestellt werden. Bei der Photoelektronenspektroskopie wird der Fotoeffekt ausgenutzt. In der folgenden Abbildung 2.6 ist das Prinzip der Photoelektronenspektroskopie schematisch dargestellt.

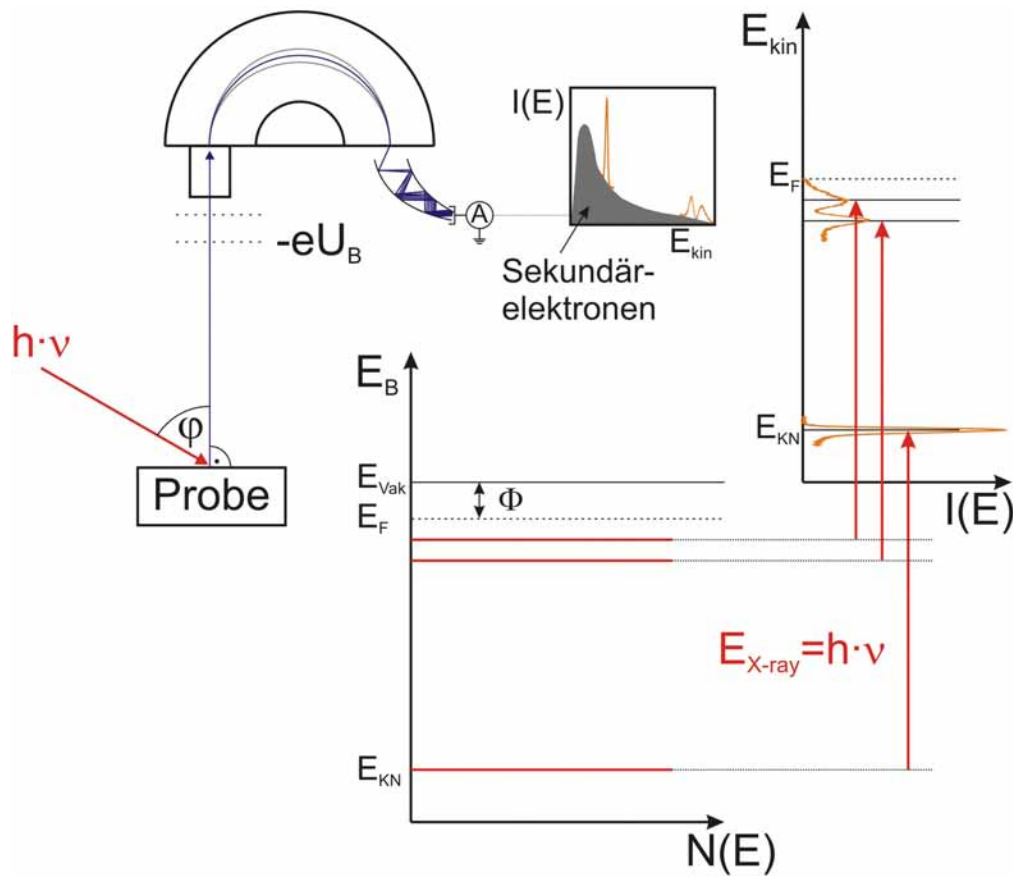


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie. Die durch den Photoeffekt ausgelösten Elektronen werden durch eine durchstimmbare Bremsspannung mit einem Halbkugelanalysator energiespezifisch detektiert. Dadurch ist es möglich, die chemische Zusammensetzung und Bindungsverhältnisse an der Probenoberfläche zu bestimmen.

Hierbei werden durch Bestrahlung der Proben mit elektromagnetischer Strahlung der Energie $h\nu$ in der Probe gebundene Elektronen mit einer für den Bindungszustand charakteristischen, kinetischen Energie (E_{kin}) ausgelöst. Durch ein durchstimmbares, elektrisches Feld können die von der Probe emittierten Elektronen abgebremst und anschließend mit dem Halbkugelanalysator entsprechend ihrer kinetischen Energie selektiert werden. Die den Halbkugelanalysator passierenden Elektronen werden anschließend mit einem Channeltron gemessen. Als Messkurve ergibt sich eine Funktion des elektrischen Stroms $I(eU_B)$

in Abhängigkeit vom Bremsfeld (U_B), wobei die kinetische Energie der Elektronen die Summe der Energien vom Bremsfeld (eU_B) und Passenergie (PE) des Analysators ist. Über den Energieerhaltungssatz (Gleichung 2.1) kann man anschließend auf die Bindungsenergie (E_B) unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit Φ des Analysators rückfolgern. Es sei angemerkt, dass Mehrphotonenanregungen zwar möglich sind, die Wechselwirkungswahrscheinlichkeiten für diese Prozesse allerdings sehr gering sind, sodass diese Effekte vernachlässigt werden können.

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (2.1)$$

Damit ein Elektron detektiert werden kann, muss die Energie $h\nu$ der elektromagnetischen Welle ausreichend groß sein, um ein freies Elektron im Material zu generieren, welches zusätzlich ausreichend Energie hat, die Austrittsarbeit der Probe und die des Analysators zu überwinden. Um das Valenzband (VB) der Probe zu untersuchen, genügen Strahlungsenergien im niedrigen Elektronenvoltbereich. Hierbei werden die Elektronen mit UV-Strahlung angeregt, sodass man von Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) spricht. Im Gegensatz dazu werden bei der röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie (XPS) Elektronen mit Röntgenstrahlung angeregt, sodass auch Rumpfniveaus detektiert werden können. Die Informationstiefe der beiden Techniken ist im Wesentlichen durch die Austrittstiefe der emittierten Elektronen beschränkt. Als Maß dafür wird die mittlere freie Weglänge λ_M (inelastic mean free path - IMFP) der Elektronen angesetzt, in der diese im Mittel an anderen Elektronen oder auch Atomkernen inelastisch gestreut werden. Die mittlere freie Weglänge ist abhängig vom umgebenden Material und von der kinetischen Energie des Elektrons.

Die Intensität I_A der Photoelektronen des Elements A ist abhängig von der Strahlungsintensität der Quelle $J_0(x, y)$, dem Streuquerschnitt für die Emission eines Photoelektrons $\sigma(h\nu)$, der Winkelasymmetrie L_A , der Transmissionsfunktion des Analysators $T(x, y, \gamma, \Phi, E_A)$, der Detektionseffizienz $D(E_A)$, der Teilchendichte des Atoms $N_A(x, y, z)$, der mittleren freien Weglänge der Elektronen $\lambda_M(E_A)$, dem Winkel zwischen eintreffender elektromagnetischer Welle und Oberflächennormale δ und dem Emissionswinkel der Photoelektronen vom Oberflächennormal θ entsprechend Gleichung 2.2 [81].

$$I_A = \sigma(h\nu)D(E_A) \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\Phi=0}^{2\pi} L_A(\gamma) \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{x=-\infty}^{\infty} J_0(x, y) \sec(\delta) T(x, y, \gamma, \Phi, E_A) \times \int_{z=0}^{\infty} N_A(x, y, z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_M(E_A) \cos(\theta)}\right) dz dy dx d\Phi d\gamma. \quad (2.2)$$

Für die Berechnung einer homogenen Verteilung mehrerer Atomsorten in der Schicht werden die Intensitäten ins Verhältnis gesetzt. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann eine Vielzahl von Annahmen und daraus folgende Vereinfachungen der Gleichung 2.2 vorgenommen werden: kleine Spektrometereintrittsblenden, einheitliche Ausleuchtung der Probe, Transmissionsfunktion antiproportional zur Energie.

Daraus ergibt sich das Verhältnis zwischen Anteil der Peakintensitäten des Elements A und des Elements B entsprechend der folgenden Gleichung 2.3:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\frac{\sigma_A(h\nu)D(E_A)L_A(\gamma)N_A\lambda_M(E_A)}{E_A}}{\frac{\sigma_B(h\nu)D(E_B)L_B(\gamma)N_B\lambda_M(E_B)}{E_B}}. \quad (2.3)$$

Somit ergibt sich dann der verhältnismäßige Anteil des Elements A und B entsprechend den Quotienten N_A/N_B zu folgender Gleichung 2.4:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A E_A \sigma_B(h\nu) L_B(\gamma) \lambda_M(E_B)}{I_B E_B \sigma_A(h\nu) L_A(\gamma) \lambda_M(E_A)}. \quad (2.4)$$

Der relative atomare Anteil des Atoms A kann dann durch das Verhältnis zu der Summe aller n Einzelatomanteile entsprechend der folgenden Gleichung 2.5 berechnet werden:

$$\frac{N_A}{\sum_{i=1}^n N_i} = \frac{I_A E_A}{\sigma_A(h\nu) L_A(\gamma) \lambda_M(E_A)} \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_i(h\nu) L_i(\gamma) \lambda_M(E_i)}{I_i E_i}. \quad (2.5)$$

Berücksichtigt man die Näherungsgleichung der mittleren freien Weglänge (Gleichung 2.6) nach Seah und Dench [81], welche bei Elektronenenergien über 150 eV genutzt werden kann, so vereinfacht sich die Berechnung der relativen atomaren Anteile erneut zu der folgenden Relation 2.7:

$$\lambda_M(E_i) \approx 0,41 a_M^{1,5} \cdot \sqrt{E_i}. \quad (2.6)$$

$$\frac{N_A}{\sum_{i=1}^n N_i} = \frac{I_A \sqrt{E_A}}{\sigma_A(h\nu) L_A(\gamma)} \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_i(h\nu) L_i(\gamma)}{I_i \sqrt{E_i}}. \quad (2.7)$$

Über Gleichung 2.7 können die atomaren Anteile, welche in den Proben vorhanden sind, für eine homogene Verteilung über die Peakflächen der Rumpfniveaueaks abgeschätzt werden.

2.5.1 Chemische Verschiebung

Die Bindungsenergien der Elektronen in einem Material sind entsprechend dem Moseleyschen Gesetz abhängig von der Hauptquantenzahl und proportional zum Quadrat der Kernladungszahl [82], also stark elementabhängig. Neben diesen Abhängigkeiten wird die Bindungsenergie in einem gebundenen Atom von den Bindungspartnern entsprechend dem Pauling-Prinzip beeinflusst. Vergleicht man die Bindungsenergien von reinen Materialien wie beispielsweise der -C-C-C- Bindung in Graphit mit gemischten Bindungen wie $\text{-O-C-C}_3\text{-}$, so entsteht eine energetische Verschiebung von 285 eV zu etwa 286,5 eV im C1s-Rumpfniveau. Ursache hierfür ist, dass der gebundene Sauerstoff aufgrund der höheren Elektronegativität das Valenzelektron des Kohlenstoffs -C- stärker an sich bindet, sodass dieses Elektron schwächer an diesen Kohlenstoff bindet, und somit die verbleibenden Rumpfniveauelektronen stärker an den Kohlenstoff binden. Durch diese chemische Verschiebung ist es möglich, polare und unpolare Bindungen anhand der energetischen Lage und Form der Rumpfniveaus voneinander zu unterscheiden. Durch Vergleich mit Referenzmessungen können dadurch funktionelle Gruppen im Material sowie Bandverbiegungseffekte bestimmt werden.

2.5.2 Theoretische Berechnungen der VB-Spektren mit DFT

Zur Berechnung der Valenzbandspektren von Cellulose- und Ligninmolekülen wurde die Dichtefunktionaltheorie (DFT) verwendet. Grundlage für diese Berechnungen ist das Hohenberg-Kohn-Theorem [83], welches besagt, dass dem Grundzustand eines Mehrelektronensystems E_0 auch eine eindeutige, ortsabhängige Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ zugeordnet werden kann. Die Energie des Mehrelektronensystems $E(\tilde{n})$ ergibt sich aus der Elektronendichteverteilung \tilde{n} entsprechend folgender Gleichung 2.8:

$$E(\tilde{n}) = \int v(r) \tilde{n}(r) dr + T_s[\tilde{n}(r)] \geq E_0. \quad (2.8)$$

Hierbei sei $v(r)$ ein gegebenes externes Potential und T_s die kinetische Energie des Grundzustandes von nicht-wechselwirkenden Elektronen mit der Dichteverteilung \tilde{n} . Der Grundzustand wird erreicht, wenn die Elektronendichteverteilung minimale Werte der Energie für das Mehrelektronensystem liefert. Betrachtet man miteinander wechselwirkende Elektronen, so kann man die Relation umschreiben zu der Gleichung 2.9:

$$E(\tilde{n}) = \int v(r) \tilde{n}(r) dr + T_s[\tilde{n}(r)] + 1/2 \cdot \int \frac{\tilde{n}(r) \tilde{n}(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\tilde{n}(r)] \geq E_0. \quad (2.9)$$

Hierbei ist $E_{xc}[\tilde{n}(r)]$ die Austauschwechselwirkung, welche wiederum von der Austauschkorrelationsfunktion und der Elektronendichteverteilung abhängt. Bei der Austauschwechselwirkung müssen Näherungsformeln verwendet werden, um eine Minimierung der Energie als Funktion der Elektronendichteverteilung durchzuführen. Abgesehen von der Austauschwechselwirkung sind die restlichen Terme der Gleichung 2.9 exakt bestimmt.

Für die Berechnung von Molekülstrukturen werden die Geometrien der zu berechnenden Strukturen erstellt, wodurch sich das entsprechende $\tilde{n}(r)$ ergibt. Anschließend wird mit der Dichtefunktionaltheorie derart optimiert, dass der minimale Energiewert erreicht wird. Daraus ergibt sich die Zustandsdichte der Molekülorbitale. Durch Gaussverbreiterung der Zustände und zusätzliche Wichtung durch Berücksichtigung der energieabhängigen Wechselwirkungsquerschnitte $\sigma_A(h\nu)$ der einzelnen Atome ergibt sich eine Valenzbandstruktur, wie sie im XPS gemessen werden kann. Die Festlegung einer Referenzenergie für die DFT wie beispielsweise die Festlegung $E_F = 0$ ist hierbei nicht möglich, sodass die berechneten VB-Strukturen erfahrungsgemäß energetisch verschoben sind.

2.6 Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen mit der hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie durchgeführt. Bei dieser Technik wird ein monochromatisierter Elektronenstrahl an einer Oberfläche gestreut. Die gestreuten Elektronen werden anschließend energieaufgelöst detektiert. Hierbei kommt es unter anderem zu inelastischer Streuung, bei der die mit der Energie $E(k_{\parallel}) = E$ eingestrahlten Elektronen einen Energieverlust bzw. -gewinn $\hbar\omega$ erfahren und eine verbleibende Energie $E'(k'_{\parallel}) = E'$ nach dem Stoß besitzen. Für diesen Prozess gilt Energie- (Gleichung 2.10) und Impulserhaltungssatz (Gleichung 2.11) [84, 85].

$$E(k_{\parallel}) = E'(k'_{\parallel}) \pm \hbar\omega. \quad (2.10)$$

$$\mathbf{k}_{s\parallel} = \mathbf{k}'_{\parallel} - \mathbf{q}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}. \quad (2.11)$$

Hierbei ist \mathbf{k} der Wellenvektor der eingestrahlten Elektronen, \mathbf{k}_s der Wellenvektor bei elastischer Streuung, \mathbf{k}' der Wellenvektor nach inelastischem Stoß, \mathbf{q} der Transfervektor und \mathbf{G} ein beliebiger zwei-dimensionaler, reziproker Gittervektor, wobei sich \parallel auf den Vektoranteil parallel zur Oberfläche bezieht (siehe Abbildung 2.7).

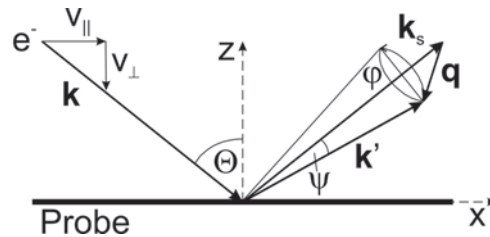


Abbildung 2.7: Schematischer Strahlenverlauf des Elektrons während eines Streuprozesses (Abbildung nach [84]).

Eine Vereinfachung durch Streuung in spiegelnder Geometrie mit verhältnismäßig geringen Verlustenergien ($\hbar\omega/E \ll 1$) und Vernachlässigung von Impulsüberträgen auf das Gitter ermöglicht eine Abschätzung des Transferwellenvektors zu folgendem Ausdruck 2.12 (siehe Lüth [84] Seite 170):

$$q_{\parallel} = k \left[\sin(\Theta) + \sqrt{1 - (\hbar\omega)/E(k)} (\sin(\Psi) \cos(\Theta) - \cos(\Psi) \sin(\Theta)) \right] \propto 1/\sqrt{E(k_{\parallel})}. \quad (2.12)$$

Ursache für die inelastische Streuung der Elektronen sind im Wesentlichen die drei Prozesse (a) Dipolstreuung, (b) Stoßstreuung und (c) resonante Streuung. Die Dipolstreuung hat für HREELS-Messungen in spiegelnder Geometrie insbesondere bei Untersuchungen von polaren Oberflächen den größten Einfluss, weswegen im Folgenden auf diesen Streuprozess detaillierter eingegangen wird.

2.6.1 Dipolstreuung

Bei der Dipolstreuung interagiert das einfallende Elektron mit einem Dipol beispielsweise aufgrund von Adsorbaten an der Oberfläche. Das Sondenelektron spürt hierbei lediglich Dipole, welche senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet sind. Ursache hierfür ist, dass an der Oberfläche befindliche Dipole im Substrat einen Bilddipol erzeugen, sodass entlang der Oberfläche ausgerichtete Dipole durch den Bilddipol im Substrat kompensiert werden. Hingegen werden die senkrecht zur Oberfläche ausgerichteten Dipole durch das Bilddipol im Substrat sogar zusätzlich verstärkt. Dieses Auswahlkriterium kann genutzt werden, um die Ausrichtung von Dipolen durch winkelabhängige HREELS-Messungen zu bestimmen [85].

Ein sich der Oberfläche näherndes Elektron am Ort $\mathbf{r}_e(t)$ mit der Ladung e erzeugt am Ort \mathbf{r} ein sich zeitlich veränderndes Coulombpotential der Form 2.13:

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \frac{e}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e(t)|}. \quad (2.13)$$

Die Fouriertransformierte dieses Coulombpotentials ergibt sich dann zu 2.14:

$$\Phi(\mathbf{q}_{\parallel}, z, \omega) = \frac{-2\pi e}{q_{\parallel}} \cdot \exp(q_{\parallel} z) \frac{2q_{\parallel} v_{\perp}}{q_{\parallel}^2 v_{\perp}^2 + (\mathbf{q}_{\parallel} \circ \mathbf{v}_{\parallel} - \omega)^2}. \quad (2.14)$$

Hierbei ist bei $z \leq 0$ die Oberfläche des untersuchten Körpers, v_{\perp} die Geschwindigkeitskomponente senkrecht und v_{\parallel} der parallele Geschwindigkeitsanteil der eingestrahlen Elektronen. Durch die exponentielle Abhängigkeit des Coulombpotentials kann eine Eindringtiefe $\delta = 1/q_{\parallel} \propto \sqrt{E(k_{\parallel})}$ festgelegt werden. Somit steigt die Informationstiefe der aufgenommenen HREELS-Spektren mit steigenden Primärenergien der Sondenelektronen.

Nähert sich das Elektron der Oberfläche, so erzeugt dessen Coulombpotential eine Polarisierung an der Probenoberfläche und induziert ein elektrisches Feld, welches mit dem Dipol in Wechselwirkung tritt. Die Energieverlustwahrscheinlichkeitsfunktion $P(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega)$ für glatte Proben ergibt sich dann nach Dielektrischer Theorie (Zusammenfassung zu finden in [86, 87]) zu der Form 2.15:

$$P(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega) = \frac{e^2}{\pi^2 \hbar q_{\parallel}} \left(\frac{2q_{\parallel} v_{\perp}}{q_{\parallel}^2 v_{\perp}^2 + (\mathbf{q}_{\parallel} \circ \mathbf{v}_{\parallel} - \omega)^2} \right)^2 \times \Im \left(\frac{-1}{1 + \bar{\epsilon}(\mathbf{q}_{\parallel}, \omega)} \right). \quad (2.15)$$

Der quadratische Term beschreibt die Abhängigkeit der Streuung von der Einstrahlenergie und Geometriegrößen. So sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass Energieverluste durch Dipolstreuung verursacht werden, bei steigenden Elektronenenergien. Ist der eingeschlossene Winkel von \mathbf{q}_{\parallel} und \mathbf{v}_{\parallel} minimal, so ist die Wahrscheinlichkeit für inelastische Streuung höher. Durch die Messung in spiegelnder Geometrie bei Referenzenergien ist dieser Term bei den gemessenen Proben gleich. Die Verlustfunktion \Im beschreibt die energetischen Positionen und relativen Intensitäten der anschließend mit HREELS messbaren Verluststrukturen, welche sich aus der komplexen dielektrischen Funktion $\bar{\epsilon}$ ergeben. Bis zu dieser Gleichung 2.15 konnte alles klassisch betrachtet werden. Für die Berechnung beispielsweise von Ladungsträgerdichten werden für das ϵ verschiedene Modelle wie beispielsweise das Drude-Modell angesetzt, die das jeweilige System beschreiben. Eine Besonderheit der Dipolstreuung stellt die Anregung von optischen Oberflächenphononen, sogenannten Fuchs-Kliwer Phononen, dar. Dieser Effekt tritt insbesondere bei Streuung auf geordneten, stark polaren Oberflächen auf, wie sie beispielsweise bei Nitriden vorhanden sind [88, 89]. Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme NCD und DLC besitzen keine Fernordnung, sodass auf Fitten mit Dielektrischer Theorie verzichtet wurde. Ein in der Praxis häufiger anzutreffender Ansatz, der auch in dieser Arbeit genutzt wurde, ist das Fitten der zu untersuchenden Verluststruktur und Vergleich mit Referenzmessungen.

2.6.2 Stoßstreuung

Bei der Stoßstreuung (häufiger gebräuchlich der englische Begriff: impact scattering) kommt es zu einem inelastischen Stoß des Sondenelektrons mit anderen Elektronen oder Atomkernen des Streukörpers, wobei es zu Wechselwirkungen mit den Potentialen der Ionenrümpfe kommt [90]. Ein Energieverlust kommt in diesem Fall beispielsweise durch Anregung von Interbandübergängen zustande. Hierbei handelt es sich um

eine kurzreichweitige Wechselwirkung mit dementsprechend geringer Wechselwirkungswahrscheinlichkeit und breiter Winkelverteilung. Solche Wechselwirkungsprozesse können in nicht-spiegelnder Geometrie untersucht werden, wo die Dipolstreuung geringere Intensitäten erzeugt.

2.6.3 Resonante Streuung

Resonante Streuung wird zumeist bei freien Molekülen und Adsorbatmolekülen auf Oberflächen beobachtet. Hierbei wird das eingestrahlte Elektron in der Nähe vom Molekül oder Adsorbat in einen quasi-gebundenen Zustand oder auch von einem virtuellen Molekülorbital eingefangen, und erzeugt somit ein negatives Ion [91, 92]. Diese Anregung findet über einen resonanten, energetischen Übergang statt, weshalb von resonanter Streuung gesprochen wird. Nach einer kurzen Zeit (typischerweise $\approx 10^{-15} \text{ s}$ bis 10^{-10} s) geht dieses negative Ion durch Emission eines Elektrons in einen energetisch günstigeren Zustand über. Wird bei diesem energetischen Übergang nicht der Anfangszustand erreicht, dann weicht die kinetische Energie des emittierten Elektrons von der des eingestrahlten Elektrons ab.

2.6.4 Analyse der Schwingungsmoden von Molekülgruppen

Der Energieverlust durch Anregung von dipolaktiven Schwingungen ist abhängig von der gesamten molekularen Untergruppe und kann von der charakteristischen Eigenfrequenz freier Moleküle abweichen. Ursache hierfür ist die Kopplung der Untergruppe zur chemischen Umgebung wie anschaulich vorstellbar beispielsweise die Bindung der Adsorbate zum jeweiligen Substrat. Dadurch kommt es zu Verschiebungen in den Schwingungsfrequenzen im Vergleich zu den freien Molekülen. Dies ermöglicht durch Vergleich mit Referenzmaterialien eine Unterscheidung dieser Moden, wodurch Aussagen über die lokalen Bindungen an der Oberfläche möglich sind [85]. Prinzipiell unterscheidet man Streckerschwingungen (ν), Biegeschwingungen (δ , π), Pendelschwingungen (ρ), wagging-Moden ω , Torsionsmoden τ (torsion), Drehungsmoden tw (twisting) und Biegeschwingungen aus der Ebene heraus γ (out of plane bending). Als Indizes werden s für symmetrische und a für asymmetrische Moden verwendet. Die symmetrische Biegeschwingungsmoden δ_s wird auch als Scherenschwingungsmoden (scissors mode) bezeichnet.

In dieser Arbeit sind insbesondere die C-H_x Schwingungsmoden von Bedeutung, sodass hier etwas genauer darauf eingegangen werden soll. Durch Messungen an einer Vielzahl von Referenzmolekülen konnten unter anderem die möglichen C-H_x Moden durch Raman- und Infrarotmessungen von Shimanouchi [93] tabelliert werden. Diese und weitere Referenzmessungen ermöglichen durch Vergleich der Schwingungsmoden eine Deutung der HREELS-Spektren und tragen somit wesentlich zum Verständnis der physikalischen und chemischen Prozesse an der Oberfläche der kohlenstoffbasierten Materialien bei.

Kapitel 3

Experiment

In diesem Kapitel werden die verwendeten experimentellen Aufbauten, Proben, Probenpräparation sowie das experimentelle Vorgehen beschrieben.

3.1 MBE-Oberflächenanalytikmodul im Feynmanbau

Die folgende Abbildung 3.1 zeigt das MBE-Oberflächenanalytikmodul. Dieses befindet sich im Reinraumbereich (Klasse 10000) im Feynmanbau im Zentrum für Mikro- und Nanotechnologien der Technischen Universität Ilmenau und wird sowohl zur Präparation und Wachstum hauptsächlich für Gruppe-III-Nitride als auch zur umfangreichen Oberflächenanalyse mit Elektronenspektroskopie (XPS, UPS, AES), Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie (AFM, STM), Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) genutzt. Ein integrierter Neutralisator ermöglicht durch Elektronenbeschuss mit langsamen Elektronen eine Untersuchung von Isolatormaterialien mit XPS und UPS. Zusätzlich ist es möglich, die Proben während der Messungen mit flüssigem Stickstoff zu kühlen und/oder mit einem Heizfilament auf die gewünschte Temperatur bis zu 500°C zu heizen.

Durch angebaute UHV-Dosierventile können Gase eingelassen werden, wodurch unter anderem deren Reaktionen mit unterschiedlichen Substratoberflächen studiert werden können. Es wurden unter anderem Wechselwirkungen von Methanol und Wasser mit den Pyrolyseprodukten von Cellulose und Ligninen untersucht. Damit reines Methanol angeboten werden konnte, wurde mehrfach das Methanol (Reinheit 99,8%) mit flüssigem Stickstoff in einem Glasgefäß ausgefroren und flüchtige Verunreinigungen wie beispielsweise Wasser über das Vakuumsystem abgepumpt. Die Topographie der DLC-Probe wurde mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM/STM) von Omicron im Nichtkontakt-Modus mit einer Siliziumspitze (Veeco) mit 20 nm Spitzenradius aufgenommen. Mit Hilfe der Ansteuerungssoftware (SKALA PRO 5.0) konnten die Rauheitswerte wie RMS und R_A bestimmt werden. Weitere Details sind in folgender Referenz nachlesbar [94].

3.1.1 Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die über die Kammer geerdeten Proben wurden in der Analytikammer im Ultrahochvakuum (Druck $< 1 \cdot 10^{-9}$ mbar) mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Dafür wurde eine wassergekühlte Röntgenquelle (10-610 Physical Electronics) genutzt und die erzeugte $Al K\alpha$ -Strahlung ($U = 14$ kV, $P = 300$ W) durch Reflexion an einem Bragg-Kristall (Monochromator XM 1000) monochromatisiert ($h\nu = 1486,7$ eV). Die durch den Photoeffekt von der Probe ausgelösten Elektronen wurden anschließend durch eine Gegenspannung abgebremst und anschließend mit einem Halbkugelanalysator (EA125, 7 Channeltrons) energiespezifisch detektiert. Für hochaufgelöste Messungen am MBE-Oberflächenanalytikmodul wurden XPS-Messungen bei einer Passenergie von 15 eV durchgeführt (experimentelle Auflösung 0,6 eV). An der HREELS- und HL-Apparatur wurden mit nichtmonochromatisierter $Al K\alpha$ - ($U = 14$ kV, $I = 25$ mA, $E = 1486,6$ eV) sowie mit $Mg K\alpha$ -Strahlung ($U = 12$ kV, $I = 20$ mA, $E = 1253,6$ eV) bei einer Passenergie von 10 eV die hochaufgelösten Messungen durchgeführt (Halbwertsbreite 1 eV für $Au 4f_{7/2}$ -Peak).

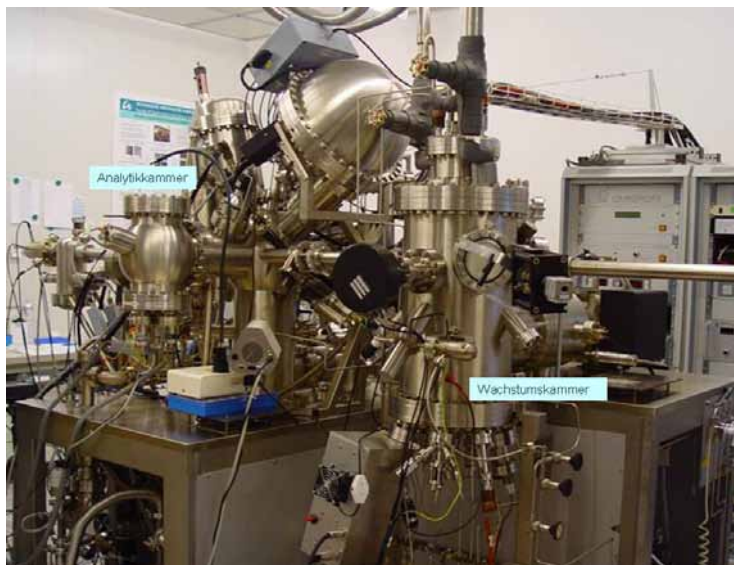


Abbildung 3.1: MBE-Oberflächenanalytikmodul im Feynmanbau. In der Wachstumschammer können Gruppe-III-Nitride gewachsen und präpariert werden. Die Analysekammer bietet eine Vielzahl an Oberflächenanalysemethoden (siehe Text).

3.1.2 Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Bei der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie wird im Gegensatz zu XPS die Probe mit UV-Strahlung bestrahlt. Hierbei wurde eine wassergekühlte Gasentladungslampe von Omicron (HIS 13) mit Helium betrieben. In den Untersuchungen wurde He II-Strahlung verwendet ($h\nu = 40,81$ eV, energetische Strahlbreite der Quelle $\leq 0,01$ eV, Auflösung $\approx 0,1$ eV). Weitere Details zum Messaufbau sind in den folgenden Referenzen nachlesbar [95, 96].

3.2 HREELS-Anlage im Faradaybau

Abbildung 3.2 zeigt ein Foto der HREELS-Anlage im Faradaybau. Durch die Schleuse kann eine Probe in die Präparationschammer (Druck $p_{PK} \approx 3 \cdot 10^{-10}$ Torr) und anschließend in die Analytikammer ($p_{AK} < 1 \cdot 10^{-10}$ Torr) transferiert werden. In der Präparationschammer kann die Probe mit von einem Heizfilament beschleunigten Elektronen auf der Rückseite bis auf 1400°C erhitzt werden. Eine Sputterkanone mit Beschleunigungsspannungen bis 2 kV ermöglicht das Reinigen der Probenoberflächen. Eine Wasserstoffquelle zum Anbieten von thermisch angeregtem, atomarem Wasserstoff (FZ Jülich, 90% bis 100% atomarer Wasserstoff nach Herstellerangaben) ermöglicht zusätzlich Wasserstoffätzen und eine Wasserstoffpassivierung.

In der Analytikammer befindet sich das Herzstück der Kammer, ein HREELS-Spektrometer. Zusätzliche Charakterisierungsmethoden wie XPS, UPS, AES, EELS, LEED und VT-STM sind angebracht, um ein breites Spektrum an Aussagen über die analysierten Proben treffen zu können. Durch zusätzliches Kühlen mit flüssigem Stickstoff oder Heizen der Probe sowie variablem Gaseinlass, welcher mit einem Quadrupolmassenspektrometer (Balzers Prisma) überwachbar ist, ist eine Vielzahl an Parametern messbar.

3.2.1 Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS)

Bei der hochauflösten Elektronenenergieverlustspektroskopie wird ein hochmonochromatischer Elektronenstrahl auf die zu untersuchende Probe gerichtet und die an der Oberfläche gestreuten Elektronen energieaufgelöst detektiert. Damit eine geringe energetische Halbwertsbreite (full width at half maximum

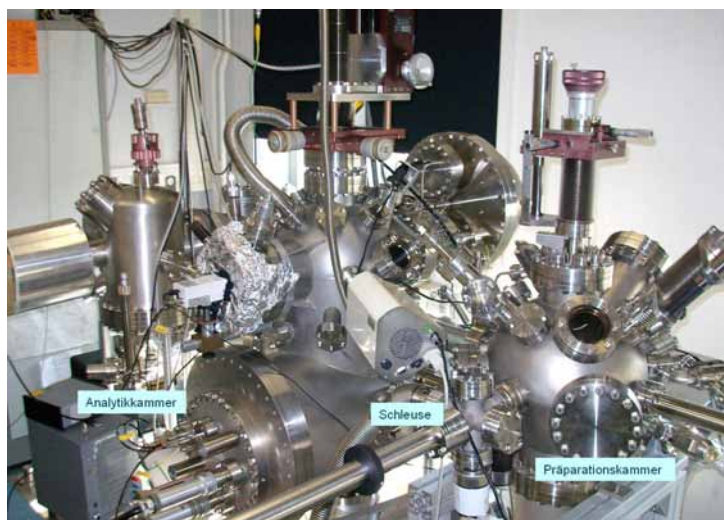


Abbildung 3.2: HREELS-Anlage im Faradaybau. In der Präparationskammer können die Proben geheizt, gesputtert und mit atomarem, thermisch angeregtem Wasserstoff behandelt werden. Die Analysekammer ermöglicht oberflächenanalytische Untersuchungen mit HREELS, PES, EELS, AES, LEED und VT-STM.

- FWHM) des auf die Probe gerichteten Strahls erreicht werden kann, wird eine Lanthanhexaboridkathode (LaB_6) verwendet. Der emittierte Elektronenstrahl wird über das A-Linsensystem durch zwei Monochromatoren und das nachfolgende B-Linsensystem mit einer bestimmten Energie auf die Probe beschleunigt und ein Teil der gestreuten Elektronen anschließend mit einem Analysator zum Channeltron geführt. Die bestmögliche Auflösung des Spektrometers (DELTA 0.5) beträgt $0,5 \text{ meV}$ (4 cm^{-1}), wobei standardmäßig in Abhängigkeit von der Probe die Messungen bei einer Auflösung von $2,5 \text{ meV}$ (20 cm^{-1} , Blendeneinstellung $1.8/0.8/0.8$) oder 5 meV (40 cm^{-1} , Blendeneinstellung $2.5/2.0/2.0$) durchgeführt wurden. Ein Foto des verwendeten Spektrometers sowie ein schematischer Aufbau sind in Abbildung 3.3 und 3.4 gezeigt.

Der Elektronenstrahl trifft in einem Winkel von 55° zur Normalen auf die Probe. Die hier gezeigten Ergebnisse wurden in spiegelnder Geometrie aufgenommen. Über ein hochkomplexes System mit über 30 aufeinander abgestimmten und elektronisch geregelten Potentialen wird der Elektronenstrahl auf die Probe geführt und nach der Streuung energieselektiv detektiert. Hierzu wurde eine Referenzmessdatei eingeladen, die Intensität des elastisch reflektierten Strahls durch Geometriegrößen (Abstand zu B-Linsen, Manipulatorwinkel) maximiert, und dann die Potentiale erst per Hand (PK, Rep, B-Linsen usw.) und dann mit einem Batch optimiert. Die Abweichung von nur einem Parameter zu Beginn der Messung kann schon dazu führen, dass kein Messsignal mehr aufgenommen wird und eine zeitintensivere Optimierung beispielsweise im „direct through“-Modus nötig ist. Weitere Details zum Aufbau und zur Messung können in der Anleitung vom Hersteller nachgelesen werden [97].

Die hochenergetischen Elektronenenergieverlustspektroskopiemessungen (EELS) wurden bei Primärenergien von 1500 eV (Elektronenkanone von Leybold-Heraeus) bei variablen Emissionsströmen (I_E ca. $0,1 \mu\text{A}$, I_T ca. $0,05 \mu\text{A}$) mit den Halbkugelanalysator (Halbwertsbreite probenabhängig, in der Regel $0,7 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$) normal zur Oberfläche durchgeführt. Der Einstrahlwinkel des Elektronenstrahls beträgt 60° zur Probennormalen.

3.3 HL-Apparatur im Faradaybau

Degradationsexperimente mit XPS und EELS an den Biopolymeren sowie die Charakterisierung der kohlenstofffaserhaltigen Arboform[®]-Proben wurden an der HL-Apparatur durchgeführt (Basisdruck $2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$). Für die EELS-Messungen wurde die selbe Elektronenkanone (Leybold-Heraeus) verwendet, die ebenfalls im 60° -Winkel zur Probennormalen auf die Probe gerichtet wurde. Für die XPS-Messungen wurde $\text{Mg K}\alpha$ -Strahlung ($U = 12 \text{ kV}$, $I = 20 \text{ mA}$, $E = 1253,6 \text{ eV}$) von der Röntgenröhre (Leybold) erzeugt.

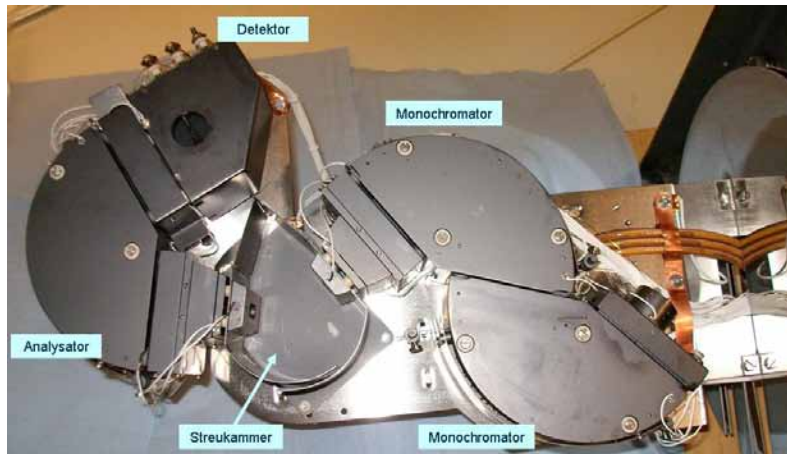


Abbildung 3.3: Im Faradaybau verwendetes HREELS-Spektrometer.

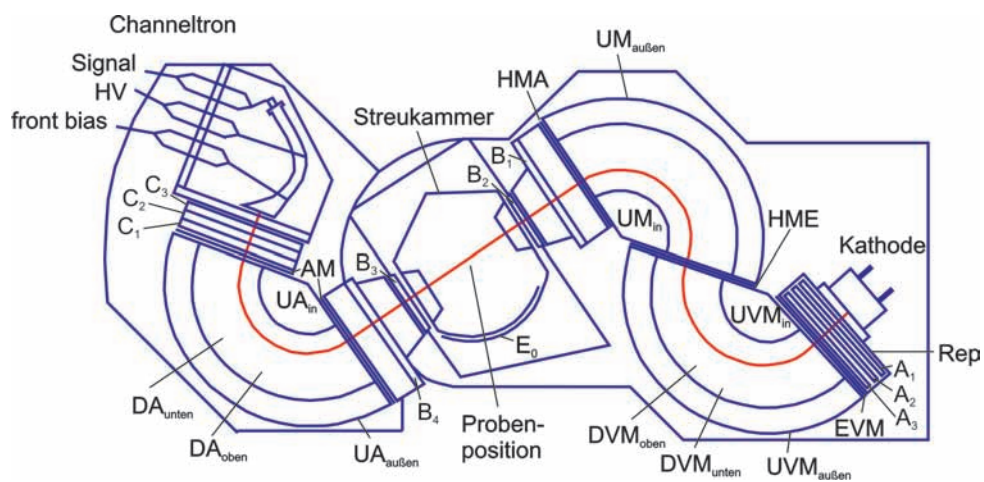


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des HREELS-Spektrometers in „Direct Through“-Stellung (ähnlich der Abbildung aus [97]). Eine Lanthanboridelektrode, zwei Monochromatoren und ein komplexes Linsensystem ermöglichen die Erzeugung eines Elektronenstrahls mit geringer energetischer Halbwertsbreite.

Die im EELS gestreuten und beim XPS emittierten Elektronen wurden mit dem Halbkugelanalysator in normaler Richtung zur Probe (Leybold-Heraeus EA-10) energieselektiv detektiert.

3.4 Tribometer am SKLT Beijing

Die Reibungsmessungen wurden mit einem UMT (Tribometer der Firma CETR) am SKLT (State Key Laboratory of Tribology) in Beijing durchgeführt. Hierzu wurde das Tribometer im Stift-Scheibe-Aufbau betrieben. Die Reibung als Funktion der Zyklenzahl (siehe Abbildung 4.43 und 4.44) wurde mit einer Last von 0,981 N (entspricht 0,1 kg) bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 200 U/min unter Normalbedingungen (Umgebungstemperatur $(26 \pm 2)^\circ\text{C}$, relative Luftfeuchtigkeit $(45 \pm 10)\%$) gemessen. Nach Auswertung der Spurradien ergaben sich Gleitgeschwindigkeiten von 4,1 cm/s für a-C:H/Stahl und 5,0 cm/s für a-C:H/Si₃N₄.

3.5 Proben und Präparation

In der Arbeit wurden Biopolymere, nanokristalline Diamantschichten, amorpher Kohlenstoff sowie Referenzproben untersucht, die im Folgenden näher beschrieben werden.

3.5.1 Biopolymere

Als Celluloseproben wurden kommerziell erhältliche Filterpapiere von Roth (Rotilab®-Rundfilter, Filtrationszeit 100 s), Cellulosepulver (Sigma Aldrich) sowie Ligninpulver (alkali, $M_w \approx 28,000$, Hauptanteil des Lignins extrahiert von Fichtenholz, sowie „Lignin, hydrolytic“, CAS 8072-93-3, aus Zuckerrohr extrahiert mit mildsaurer Hydrolyse, beide Lignine von Sigma Aldrich) verwendet. Die Pyrolyse dauerte wenige Minuten und wurde beendet, sobald die Proben nicht mehr merklich ausgasen. Die pulverförmigen Proben wurden auf Kohlenstoffklebeband flächendeckend aufgebracht und konnten so im UHV charakterisiert werden.

Das Polymergemisch Arboform® wurde vom Projektpartner Tecnaro GmbH geliefert [24]. Hierbei handelt es sich um ein Gemisch aus Lignin und Cellulose sowie weiteren natürlich vorkommenden Zusätzen wie beispielsweise Naturharze [24]. In **F45+CF** wurden 25% kommerziell erhältliche, polyacrylnitrilbasierte Kohlenstoffasern (PAN) beigemischt (Tenax®-J HT C261 3 mm und Tenax®-J HT C604 6 mm [98]).

Die Proben wurden „wie eingebaut“ untersucht oder mit einem konventionellen Rohrfen im Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie Pfinztal pyrolysiert und anschließend untersucht. Die erstellten Bipolarplatten aus Arboform® wurden in einem mehrstufigen Pyrolyseprozess mit einem temperaturprogrammierbaren Spezialofen bis zur Maximaltemperatur von 1000°C pyrolysiert [99].

3.5.2 NCD-Schichten

Im Rahmen der Arbeit wurden verschiedene nanokristalline Diamantschichten mit Korngrößen um 10 nm untersucht. Mit Ausnahme von den als H-NCD und O-NCD bezeichneten Proben handelt es sich um Proben von rho-BeSt coating Hartstoffbeschichtungs GmbH [100]. Die rho-BeSt-Proben wurden durch Gaseinlass eines Methan-Wasserstoff-Gemisches mittels „hot filament“ CVD-Prozess (Wasserstoffanteil $\geq 95\%$) auf Silizium abgeschieden (Prozess beschrieben in Referenz [101]).

Bei den als H-NCD und O-NCD bezeichneten Proben handelt es sich um nanokristallinen Diamant, der mit einem Plasma-CVD-Verfahren in Ar-Atmosphäre durch Zugabe von Stickstoff in die Gasphase auf einem Siliziumsubstrat abgeschieden wurde (Herstellungsprozess entsprechend [102]). Im Anschluss daran wurde **O-NCD** in einem „Asher“ in O-Plasma für 5 min bei 200 W oxidiert. Die als **H-NCD** bezeichnete Probe wurde nach dem Oxidationsschritt zusätzlich mit Wasserstoffradikalen über eine Dauer von 30 min im „hot-wire Setup“ bei 600°C behandelt.

Die oxidierten nanokristallinen Diamantschichten, welche im Kapitel 4.2.3 „Oxidation von nanokristallinen Diamantschichten“ analysiert werden, sind vom Projektpartner rho-BeSt coating Hartstoffbeschichtungs GmbH mit einem modifizierten HF-CVD Prozess auf einem Si(100)-Wafer abgeschieden und

3.6. AUSWERTUNG VON XPS

anschließend einzelne Proben von rho-BeSt coating (Österreich) sowie in Forschungseinrichtungen in Vileuneuve d'Ascq (IRI und IEMN, Frankreich) oxidiert worden.

Eine NCD-Probe wurde wie gewachsen gemessen und anschließend in der Analysekammer im UHV mit einem Heizfilament von der Rückseite der Probe bei etwa 350°C für 3,5 h geheizt. Durch diesen Heizschritt werden Kontaminationen sowie adsorbiertes Wasser von der Oberfläche desorbiert [103].

Es wurden die folgenden Oxidationsschritte durchgeführt: **NCD 600°C in Luft ox.** wurde in Luft für 10 min auf 600°C geheizt, **NCD O-Plasma 150 W** wurde in Sauerstoffplasma mit einer SPECS PCS Radiofrequenzplasmaquelle betrieben bei 150 W oxidiert, **NCD Chromschwefelsäure bei 250°C** wurde in Chromschwefelsäure bei 250°C nasschemisch behandelt, **NCD 10 min 600°C, dann BH₄** wurde in Luft für 10 min auf 600°C geheizt und anschließend mit BH₄ reduziert, **NCD elektrochem. ox.** wurde durch anodische Polarisation für 40 min bei 2 V und 0,1 mA/cm² oxidiert, **NCD UV/Ozon** wurde mit UV-Strahlung einer Niederdruckquecksilberlampe unter atmosphärischen Bedingungen oxidiert, wobei sich hier unter anderem Radikale wie Ozon gebildet haben.

3.5.3 Diamantähnlicher Kohlenstoff - DLC

Der Begriff diamantähnlicher Kohlenstoff (DLC - diamondlike carbon) umfasst alle amorphen Kohlenstoffschichten, die sich aus graphitartig (sp²-artig) in zufälliger Mischung mit diamantartig (sp³-artig) hybridisierten Kohlenstoffen zusammensetzen. Die in dieser Arbeit untersuchte DLC-Schicht enthält einen hohen Anteil an Wasserstoff und graphitischem Kohlenstoff und kann somit genauer als a-C:H klassifiziert werden. Es handelt sich hierbei um eine kommerziell erhältliche Plasma-CVD Probe vom Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST Braunschweig (Schichtbezeichnung BASI). Kenndaten: sp²:sp³ = 2,49, Rauheitswerte R_a = 13,3 nm, RMS = 16,8 nm [104]. Als Reinigungsprozedur wurde die Probe standardmäßig in Aceton, Isopropanol und Methanol im Ultraschallbad jeweils 10 min gereinigt, in destilliertem Wasser gespült und anschließend mit Stickstoff getrocknet. Für die Reibungsmessungen wurde Ethanol anstelle von Methanol verwendet. Analog zum nanokristallinen Diamant wurde a-C:H in der Analysekammer im UHV für 3,5 h bei 350°C geheizt, um organische Verunreinigungen sowie adsorbiertes Wasser zu desorbieren. Für die Untersuchungen im MBE-Oberflächenanalytikmodul wurde die Probe für 1 h bei 350°C geheizt.

3.5.4 Referenzproben

Als Referenzprobe diente hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG - highly oriented pyrolytic graphite). Hierbei wurde HOPG der Firma Advanced Ceramics [105] des Typs ZYA (best grade) verwendet. Des Weiteren wurde auch HOPG der Firma Omicron verwendet. Die HOPG-Proben wurden durch Abziehen eines aufgeklebten Klebebandes an deren Basalebenen gespalten. Dadurch ergab sich eine nahezu sauerstofffreie Oberfläche. Zusätzliches Heizen auf 400°C konnte ebenfalls zum Reinigen der Probe durchgeführt werden, sofern die eingebrachte HOPG-Probe Anteile an Sauerstoff aufgewiesen hat.

3.6 Auswertung von XPS

Zur quantitativen Auswertung der relativen atomaren Anteile mit XPS müssen die Peakflächen der Rumpfniveaueaks aller beteiligten Elemente bestimmt werden. Hierzu wurde mit XPSPeak Version 4.1 ein Shirley-Untergrund abgezogen und Fitpeaks eingefügt. Über die Gleichung 2.7 wurden die relativen atomaren Anteile für die homogene Mischung berechnet. Hierbei wurden die energieabhängigen Wirkungsquerschnitte $\sigma_i(h\nu)$ sowie die Asymmetrieparameter zur Berechnung der Winkelasymmetrie L_A aus Referenz [43] entnommen. Bei der Darstellung der funktionellen Gruppen in den XPS-Spektren wurde dasjenige Atom, welches den jeweiligen Peak verursacht, unterstrichen dargestellt. Die nicht unterstrichenen Elemente sind die direkten Bindungspartner, welche die energetische Lage der Bindungsenergie beeinflussen und durchaus in der Anzahl variieren können. Bsp.: C1s-Peak gekennzeichnet als -C-C-H, C erzeugt den Peak und bindet über Einfachbindungen zu C und H, wobei hierbei mehrere Bindungskonfigurationen bestehen, (a) C bindet einmal an Wasserstoff und dreimal Kohlenstoff, (b) je zwei Bindungen mit Kohlenstoff und Wasserstoff, sowie (c) C bindet dreimal mit Kohlenstoff und einmal Wasserstoff.

3.7 Berechnungen von VB-Strukturen

Die Valenzbandstrukturen wurden von Markus Reinmöller (TU Ilmenau, Fachgebiet Theoretische Physik 1) auf Basis der Dichtefunktionaltheorie berechnet. Hierfür wurde Gaussian verwendet. Die gewünschten Strukturen wurden gezeichnet, eine kurze vom Programm vorgegebene Geometrieoptimierung durchgeführt und dann mit dem Funktional B3LYP (weitere Informationen zu finden in Referenz [106]) zuerst mit dem Basissatz 3-21G und dann mit dem Basissatz 6-31G vom Programm berechnet. Die vom Programm ausgegebene Zustandsdichte (DOS) wurde für die Elemente getrennt, entsprechend den Literaturwerten mit dem Wirkungsquerschnitt für $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung multipliziert und anschließend mit einer Gaussfunktion auf eine FWHM von 0,8 eV verbreitert.

3.8 Auswertung von HREELS

Zur quantitativen Auswertung der HREELS-Spektren wurden in erster Näherung die Spektren auf den quasi-elastisch reflektierten Peak normiert und die Strukturen miteinander verglichen. Für die Fits wurde ein exponentieller Untergrund mit einem zusätzlichen Offset von den Messkurven abgezogen, mit XPS-Peak Version 4.1 ein linearer Untergrund gezeichnet und Gausspeaks gefittet. Hierbei wurden für jede Messung die Halbwertsbreiten der gefitteten Peaks, sofern möglich, auf gleiche Größe gebracht.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

Durch die Teilung der Arbeit in natürlich entstandene und künstlich hergestellte kohlenstoffbasierte Materialien werden die Ergebnisse thematisch getrennt dargestellt. Im ersten Ergebnisteil werden die Untersuchungen an den Biopolymeren Cellulose, Lignin und den kommerziellen, holzbasierten Polymergemischen vor und nach Pyrolyseschritten erläutert. Sie haben die technische Realisierung der holzbasierten Bipolarplatte wesentlich unterstützt und zum wissenschaftlichen Verständnis der Pyrolyseprozesse und Wechselwirkungsmechanismen beispielsweise mit Methanol beigetragen. Im zweiten Ergebnisteil werden die Ergebnisse der Untersuchungen an nanokristallinen und amorphen Kohlenstoffschichten gezeigt. Die funktionellen Gruppen wurden nach anwendungsrelevanten Prozessschritten an der Oberfläche bestimmt, da diese einen wesentlichen Einfluss auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften dieser Materialien haben. Amorphe Kohlenstoffschichten werden schon jetzt in einer Vielzahl von Bauteilen zum Schutz vor zu großen mechanischen Beanspruchungen genutzt. Diese Schichten wurden im dritten Ergebnisteil mit oberflächenanalytischen Methoden in Hinblick auf funktionelle Gruppen an der Oberfläche, graphitartige und diamantartige Anteile sowie deren Verschleißverhalten in ausgewählten Reibungsexperimenten untersucht.

4.1 Untersuchungen an Biopolymeren

Die Polymerproben sind teilweise porös und enthalten aus diesem Grund unter anderem auch Wassereinschlüsse in der Polymermatrix. Entsprechend der Probengröße dauerte es unterschiedlich lange, bis der für den Transfer nötige Schleusendruck von 10^{-6} mbar erreicht wurde. So war das Einschleusen der etwa 5 mm dicken Arboform[®]-Proben sehr zeitaufwendig (etwa 24 Stunden) im Vergleich zum Cellulose-Filterpapier und den auf Kohlenstoffklebeband gepressten Pulvern. Damit eine Aussage getroffen werden kann, ob die gemessenen Daten verlässlich sind, wurde das Degradationsverhalten der verwendeten Biopolymere untersucht.

4.1.1 Degradationsverhalten von Cellulose und Ligninen

Entsprechend der Literatur gibt es Hinweise, dass Cellulose unter Röntgenbestrahlung degradiert [107]. Für XPS und EELS relevante Aussagen über das Degradationsverhalten von Ligninen durch Röntgen- und Elektronenbestrahlung konnten in der Literatur nicht gefunden werden. Durch einen Vergleich der Spektren (XPS und EELS) zu Beginn der Messungen und nach einer längeren Bestrahlungsdauer können Aussagen über das Degradationsverhalten getroffen werden. Ändert sich das Messspektrum trotz längerer Bestrahlungszeit nicht oder nur unwesentlich, so kann davon ausgegangen werden, dass die Probe nicht oder nur schwach degradiert oder extrem schnell. In diesem Fall hat die Messzeit keinen Einfluss auf das Messergebnis. Die Bestrahlung mit Röntgenstrahlung hat bei Cellulose eine gelbliche Verfärbung verursacht. Bei Ligninen konnte keine farbliche Veränderung durch Röntgenbestrahlung festgestellt werden. Die C1s- und O1s-Spektren von Ligninen sind im Rahmen der Messgenauigkeit qualitativ und quantitativ gleich geblieben, bei Cellulose sinkt der Sauerstoffanteil um etwa 2,5 at% nach 16 h Bestrah-

4.1. UNTERSUCHUNGEN AN BIOPOLYMEREN

lung (siehe folgende Abbildungen 4.1 für Cellulose). Die für XPS übliche Messdauer beträgt 3,5 h, sodass die Veränderungen im Messsignal vernachlässigbar sind.

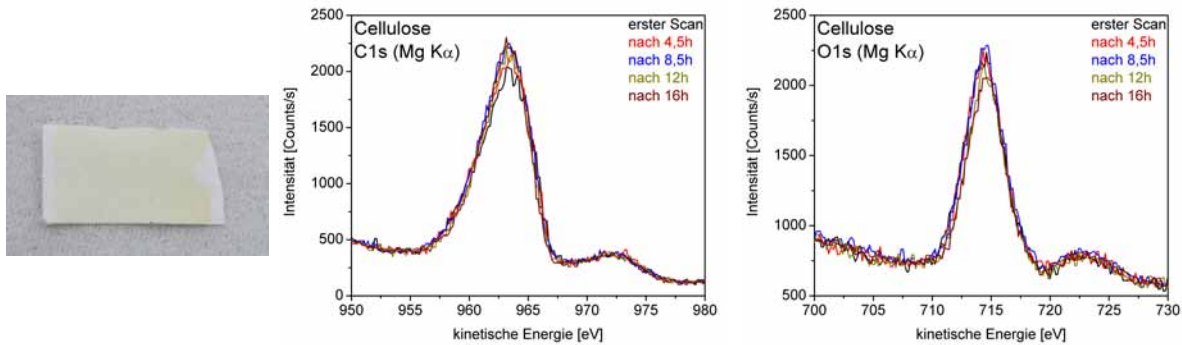


Abbildung 4.1: Degradation von Cellulose nach Bestrahlung mit Röntgenstrahlung. Es kommt zu einer leicht gelblichen Verfärbung. Veränderungen im XPS-Messsignal sind gering. Der Sauerstoffanteil sinkt um 2,5% während der Messungen.

Insbesondere der längere Beschuss von Cellulose mit hochenergetischen Elektronen (1500 eV) bewirkte stärkere Veränderungen des Materials. Es konnte ein bräunlicher Fleck auf der Probe festgestellt werden, der vermutlich aufgrund von Aufladungseffekten relativ breit ist (Durchmesser etwa 1 mm). Die Intensität und energetische Lage der elastisch gestreuten Elektronen variiert geringfügig. Insbesondere bei niedrigen Verlustenergien ändert sich das EELS-Spektrum nach länger andauerndem Elektronenbeschuss ($I_E = 0,1 \mu A$, siehe Abbildung 4.2). Verfärbungen wurden auch bei geringeren Primärenergien beobachtet (Experimente bis zu 200 eV). Es hat sich gezeigt, dass Messungen bei einer Primärenergie von 100 eV aufladungsbedingt nur bedingt möglich waren. Messungen mit dem HREELS-Spektrometer waren selbst bei größtmöglichen Blendeneinstellungen (erlaubt Messung mit höchster Intensität) nicht möglich.

Entsprechend der Degradationsexperimente konnte gezeigt werden, dass die XPS-Messdaten bei normaler Bestrahlungsdauer von 3,5 h vertrauenswürdig sind, bei der Auswertung von EELS-Messungen hingegen Degradationseffekte zusätzlich diskutiert werden müssen.

4.1.2 Aufladungseffekte

Die Messungen an der HL-Apparatur haben gezeigt, dass insbesondere bei den unpyrolysierten Polymerproben oftmals Doppelppeakstrukturen im XPS-Signal zu sehen sind, die auf Aufladungseffekte hinweisen. Dies wurde systematisch mit monochromatisierter Röntgenstrahlung unter Zuhilfenahme eines Neutralisators am MBE-Analytikmodul untersucht. In Abbildung 4.3 ist ein XPS-Übersichtsspektrum von Cellulose gezeigt. Die Signalintensität ist im Vergleich zu leitfähigeren Materialien stark reduziert (etwa um Faktor 500 kleineres Signal) und das Signal-Rausch-Verhältnis ist schlecht. Des Weiteren ist das gesamte Spektrum um etwa 150 eV zu niedrigerer kinetischer Energie verschoben. Ursache hierfür sind Aufladungseffekte. Durch den elektrischen Isolator werden die durch den Photoeffekt emittierten Elektronen nicht von der Probenerdung nachgeführt, sodass sich die Probenoberfläche positiv auflädt. Reduzieren kann man diese Effekte, indem wenige Nanometer dünne Proben beispielsweise durch Eintrocknen oder Spin-Coaten auf leitfähigere Substrate aufgebracht werden, was für Lignin schon realisiert wurde [108]. Eine Reduzierung der Probendicke ist insbesondere für die Arboform[®]-Proben nicht möglich, weswegen in dieser Arbeit darauf verzichtet wurde.

Durch einen Neutralisator können niederenergetische Elektronen ($E_{kin} < 10 \text{ eV}$) auf die Probenoberfläche gestrahlt werden, wodurch diese Aufladung kompensiert wird. Durch Variation der Neutralisatorparameter Ablenkung („Deflection“), Emissionsstrom („Emission Current“) und Elektronenenergie („Beam Energy“) wurde auf die kleinste Halbwertsbreite in den Rumpfniveaupicks optimiert. Die Optimierung auf minimale Halbwertsbreite eines Rumpfniveaupicks ist dahingehend begründet, dass man die sich unterschiedlich stark aufladenden Strukturen möglichst gleichmäßig kompensiert, sodass diese Strukturen übereinander liegen und somit die geringste energetische Aufspaltung vorliegt. In der folgenden Abbildung

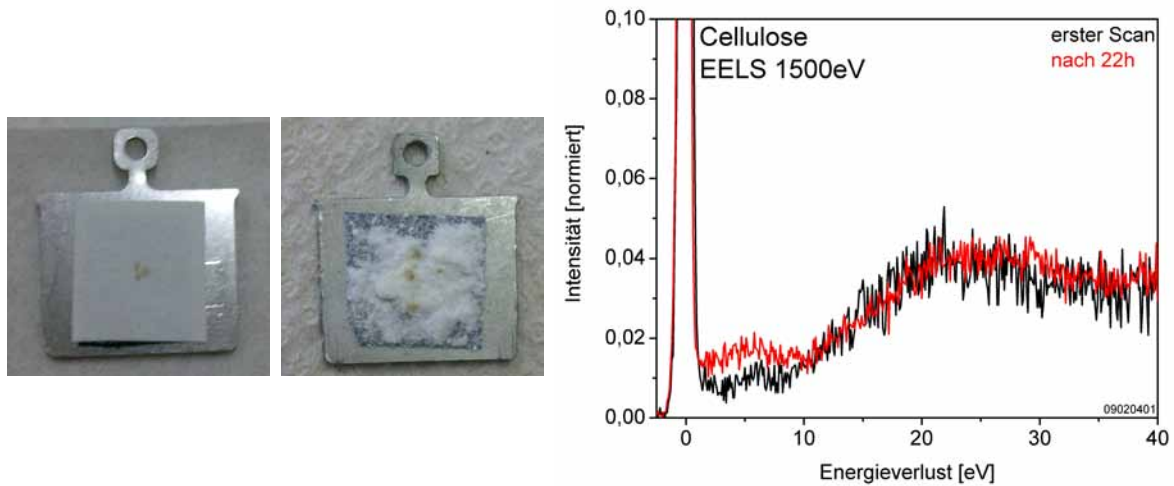


Abbildung 4.2: Degradation von Cellulose nach Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen (1500 eV). Es kommt zu einer bräunlichen Verfärbung und Veränderungen im EELS-Messsignal bei niedrigen Verlustenergien. Intensität und energetische Lage des elastischen Peaks variieren. Diese Verfärbungen wurden auch bei geringeren Primärenergien an anderen Messpositionen gemessen, weshalb in den Abbildungen mehrere Punkte auf den Proben zu sehen sind.

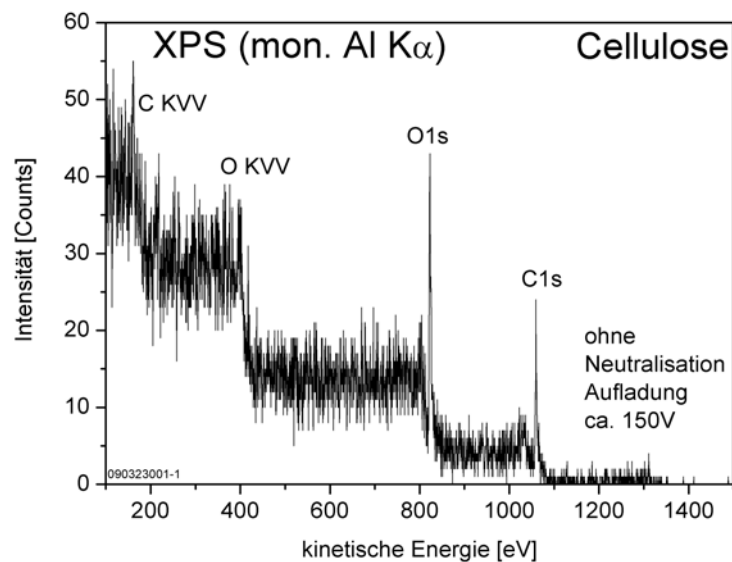


Abbildung 4.3: XPS-Übersichtsspektrum von Cellulose gemessen mit monochromatisierter Al $K\alpha$ -Strahlung ohne Neutralisation. Das gesamte Spektrum ist in der energetischen Lage um etwa 150 eV verschoben und die Signalintensität ist stark reduziert (etwa Faktor 500 geringer).

4.1. UNTERSUCHUNGEN AN BIOPOLYMEREN

4.4 ist eine solche Optimierung gezeigt. Diese verdeutlicht, dass eine Vielzahl an Parametern optimiert werden muss, ohne die eine später gezeigte Auswertung der vorhandenen funktionellen Gruppen nur bedingt möglich wäre.

Durch die Optimierung der Ablenkungen des Elektronenstrahls wird der Strahl optimal auf den sich aufladenden Bereich der Probe geführt. Hierbei handelt es sich um eine Optimierung der Strahlgeometrie. Ein vorbei gelenkter Elektronenstrahl des Neutralisators resultiert in ein Spektrum einer nach wie vor aufgeladenen Probe (siehe Abbildung 4.4 a) und b) bei $x = -14$). Trifft der Strahl des Neutralisators die Probe nur teilweise, wird nur ein Bereich der Probe neutralisiert und der aufgeladene Bereich ist energetisch relativ zu niedrigeren kinetischen Energien verschoben, sodass unter anderem auch Doppelpeakstrukturen wie bei $x = 0$, $x = 7$ und $x = 28$ gemessen werden. Die Optimierung der kinetischen Energie der Neutralisatorelektronen ist in Abbildung 4.4 c) und d) gezeigt. Bei geringen kinetischen Energien der Neutralisatorelektronen (1 eV, 2 eV und 3 eV) wird eine Doppelpeakstruktur im C1s- und O1s-Peak gemessen. Bei höheren Energien wird der aufgeladene Anteil zu höheren Energien geschoben und bildet dann ab 4 eV einen gemeinsamen Peak mit der weniger bis gar nicht aufgeladenen Struktur. Erhöht man die kinetische Energie weiter, so werden C1s- und O1s-Spektren zu höheren kinetischen Energien geschoben. Die Probe lädt sich negativ auf und die Rumpfniveaueaks verbreitern sich wieder. Die mittlere freie Weglänge für die Photoelektronen des C1s- und O1s-Rumpfniveaus sind unterschiedlich, sodass eine tiefenabhängige Aufladung unterschiedliche Rumpfniveaustrukturen erzeugt. Eine perfekte Kompensation der strahlungsinduzierten Aufladungseffekte ist aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungstiefen von Elektronen und Röntgenstrahlung mit der Probe nicht möglich. Die Erzeugung von Photoelektronen durch Röntgenstrahlung findet unter anderem im Bereich von wenigen Mikrometern unter der Oberfläche statt, während die Neutralisatorelektronen nur wenige Nanometer in das Material eindringen können. Deshalb muss die kinetische Energie der Neutralisatorelektronen der Austrittstiefe der jeweiligen Photoelektronen angepasst werden, sodass die für den C1s-Peak optimalen Parameter nicht zwangsläufig auch die beste Kompensation im O1s-Peak erzeugt. Die Experimente zeigen, dass die Peakformen nur geringfügig zwischen der Optimierung auf C1s- oder O1s-Peak variieren, sodass im Folgenden nur auf den C1s-Peak optimiert wurde. Die Optimierung des Emissionsstroms des Neutralisators ist in Abbildung 4.4 e) und f) gezeigt. Mit relativ geringen Emissionsströmen von $1 \mu A$ und $2 \mu A$ ist es nicht möglich, die strahlungsinduzierte Aufladung zu kompensieren. Bei höheren Emissionsströmen bis zu $8 \mu A$ ändern sich die Peakformen der C1s- und O1s-Rumpfniveaueaks nur noch geringfügig. Die kinetischen Energien der Photoelektronen steigen bei höheren Emissionsströmen, was auf eine negative Aufladung hindeutet. Die integralen Intensitäten der Messkurven für alle optimierten Parameter bleiben im Rahmen der Messgenauigkeit gleich, sodass die relativen atomaren Anteile durch Auswertung der Peakflächen gleiche Werte ergeben. Somit sind die errechneten, atomaren Anteile für Proben mit differentieller Aufladung nur geringfügig fehlerbehaftet (kinetische Energie der Photoelektronen durch Aufladungseffekte verändert).

Die Untersuchungen der röntgeninduzierten Aufladungseffekte sowie deren Kompensation mit einem Neutralisator haben gezeigt, dass Strahlablenkungen, Elektronenenergien und Emissionsströme der Neutralisatorelektronen nötig sind, um eine reduzierte Halbwertsbreite der Rumpfniveaueaks zu erreichen. Insbesondere der Geometrieparameter Strahlablenkung muss optimal eingestellt sein, da durch Variation dieses Parameters die größten Veränderungen in Lage und Form der Rumpfniveauspektren festgestellt wurden. Variationen von Elektronenenergie und Emissionsstrom der Neutralisatorelektronen haben im optimierten Bereich um $\pm 1 \text{ eV}$ und $\pm 1 \mu A$ geringfügigen Einfluss auf die Halbwertsbreite sowie Peakform der Rumpfniveaueaks und verändern hauptsächlich die energetische Lage. Es ist somit möglich, die Peakformen und Intensitäten der Rumpfniveauspektren zu interpretieren und atomare Anteile zu bestimmen. Die Bestimmung der Bindungsenergie der jeweiligen Rumpfniveaueaks ist hingegen nicht möglich, da unterschiedlich stark aufgeladene Strukturen durch die Neutralisation auf ein zusätzlich von dem Neutralisator beeinflusstes Potential gebracht werden.

Es hat sich gezeigt, dass die Peakverläufe nach Optimierung auf minimale FWHM des C1s- oder O1s-Peak qualitativ gleich sind, sodass sie im Folgenden nur noch auf den C1s-Peak optimiert wurde. In einigen wenigen Arbeiten wurden aufladende Materialien teilweise in Kombination mit leitfähigen Strukturen mit XPS ohne Neutralisator untersucht [109, 110], wobei es zu differentiellen Aufladungseffekten („differential charging“) kam. Zusätzlich wurden unter anderem auch unterschiedliche elektrische Potentiale an die Proben angelegt, um weitere Aussagen beispielsweise über die Homogenität oder Schichtdicke

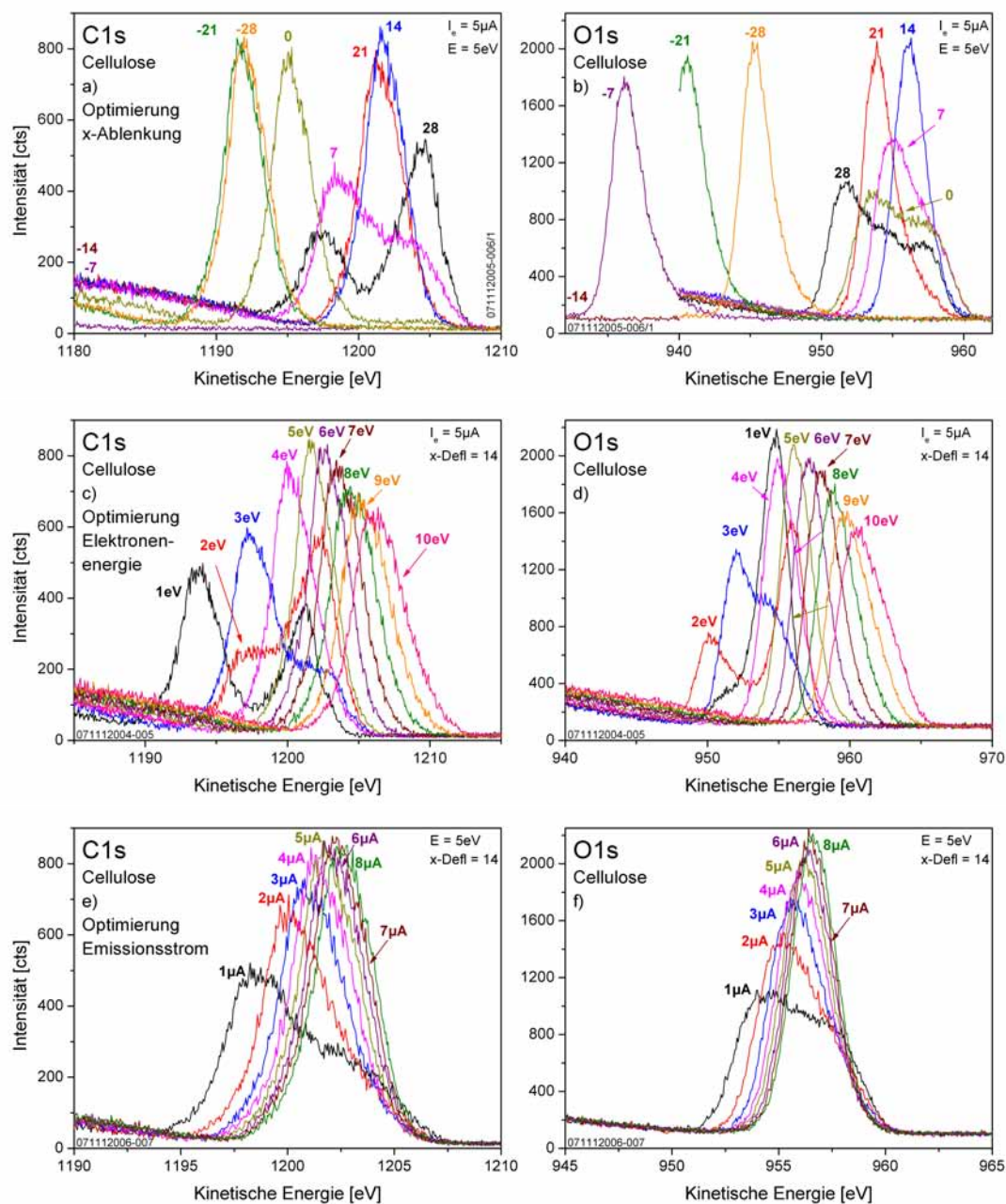


Abbildung 4.4: Aufladungseffekte bei XPS-Messungen (monochromatisiertes Al $K\alpha$) beispielhaft gezeigt für Cellulose durch Variation der Neutralisatoreinstellungen. Die Neutralisatoreinstellungen wurde auf minimale Halbwertsbreite des C1s-Peaks optimiert. Weitere Details im Text.

4.1. UNTERSUCHUNGEN AN BIOPOLYMEREN

der Strukturen zu treffen. Diese differentiellen Aufladungseffekte wurden bei einer mit Kohlenstofffasern versetzten Arboform®-Probe ebenfalls gemessen und gedeutet [111]. Hierauf wird in Abschnitt 4.1.5 auf Seite 57 weiter eingegangen.

Hauptproblem der strahlungsinduzierten Aufladungseffekte, welche durch Neutralisation mit langsamen Elektronen kompensiert werden, ist der Informationsverlust der absoluten energetischen Lage der Rumpfniveaus [112]. Damit die Messungen miteinander verglichen werden können, wurden die -C-C-C-/-C-C-H Peaks des Kohlenstoffrumpfniveaus auf die Referenzbindungsenergie von 285 eV geschoben, wie es bei neutralisierten Messungen üblicherweise für Polymere gemacht wird [113].

4.1.3 Untersuchungen an Cellulose, Lignin und Pyrolyseprodukten

Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie konnten die relativen Anteile an Kohlenstoff und Sauerstoff sowie die in den Polymeren vorhandenen funktionellen Gruppen vor und nach unterschiedlichen Pyrolyseschritten quantitativ bestimmt werden. Die untersuchten Biopolymere Cellulose, Lignin und Arboform® sowie deren Pyrolyseprodukte bestehen im Wesentlichen aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, wobei Wasserstoff mit XPS nicht direkt detektiert werden kann. Zur genaueren Analyse konnten demzufolge die Kohlenstoff- und Sauerstoffrumpfniveaus sowie das Valenzband der jeweiligen Proben verwendet werden. In Abbildung 4.5 sind die C1s- und O1s- Rumpfniveaus von Cellulose und pyrolysierte Cellulose dargestellt. Die Rumpfniveaus der funktionellen Gruppen werden in deren energetischer Lage durch die Bindungspartner beeinflusst. Dadurch sind diese Niveaus in deren Bindungsenergien relativ zu den anderen Gruppen energetisch verschoben. Mit Hilfe eines Fits konnten diese Gruppen voneinander getrennt dargestellt werden.

Für die Bestimmung der relativen atomaren Anteile wird eine homogene Verteilung angenommen und die Formel 2.7 auf Seite 28 verwendet. Die experimentell ermittelten Kohlenstoff-Sauerstoff-Verhältnisse sind in der folgenden Tabelle 4.1 dargestellt. Für die Berechnung des C:O- Verhältnisses von Cellulose wurde die Intensität des -C-C-C-/-C-C-H- Peak von der Gesamtintensität des C1s- Peaks abgezogen. Dies beinhaltet die Annahme, dass es sich um nahezu sauerstofffreie Kohlenstoffverunreinigungen auf der Oberfläche von Cellulose handelt. Das experimentell bestimmte Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff ergab $\text{C:O} = 5,7:5$ und kommt somit dem theoretisch vorhergesagten Wert von $6:5$ sehr nah.

Tabelle 4.1: Mit XPS bestimmte relative atomare Anteile von Cellulose, Lignin und deren Pyrolyseprodukten sowie der Peakshift der Messdaten, um den -C-C-C-/-C-C-H- Peak auf 285 eV zu schieben. Der Sauerstoffanteil in den verwendeten Polymeren sinkt nach der Pyrolyse [114].

Probe	Peakshift [eV]	C[at%] : O[at%]
Cellulose	0,55	1,1
Cellulose 600°C	-2,65	6,8
Cellulose 1200°C	0,30	14,0
Lignin	2,25	6,2
Lignin 1200°C	0,30	29,7

Es gibt eine Vielzahl an Veröffentlichungen über das Fitten des C1s- Niveaus von Polymeren [113, 115, 116]. Hierbei hat es sich mehrfach bestätigt, dass die energetischen Positionen des -C-C-O- Peaks um $1,5 \pm 0,1$ eV und des -C-C=O/-O-C-O- Peaks um 2,8 eV bis 3,1 eV zu höheren Bindungsenergien im Vergleich zum -C-C-C-/-C-C-H- Peak verschoben sind. Ein Peakshift von über 4 eV liegt bei Carbonatbindungen (hier bezeichnet als -O-C=O-) vor. Es hat sich gezeigt, dass ein Peakshift von etwa 4,5 eV die beste Anpassung an die Messkurve ergibt.

Der Fit der C1s- Niveaus der unbehandelten Cellulose zeigt einen -C-C-C-/-C-C-H- Anteil, der bei reiner Cellulose nicht vorhanden ist (siehe Abbildung 2.1). Hierbei handelt es sich um Verunreinigungen, welche beispielsweise beim technisch anspruchsvollen Trennen von Cellulose und Ligninen aus Holz verbleiben können [113]. Schon bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C ändert sich die Form des C1s- Spektrums und der -C-C-C-/-C-C-H- Peak ist relativ zu dem sauerstoffgebundenen Kohlenstoff gestiegen.

Während viele Veröffentlichungen einen Fit des C1s- Niveaus zeigen, wird der O1s- Peak insbesondere

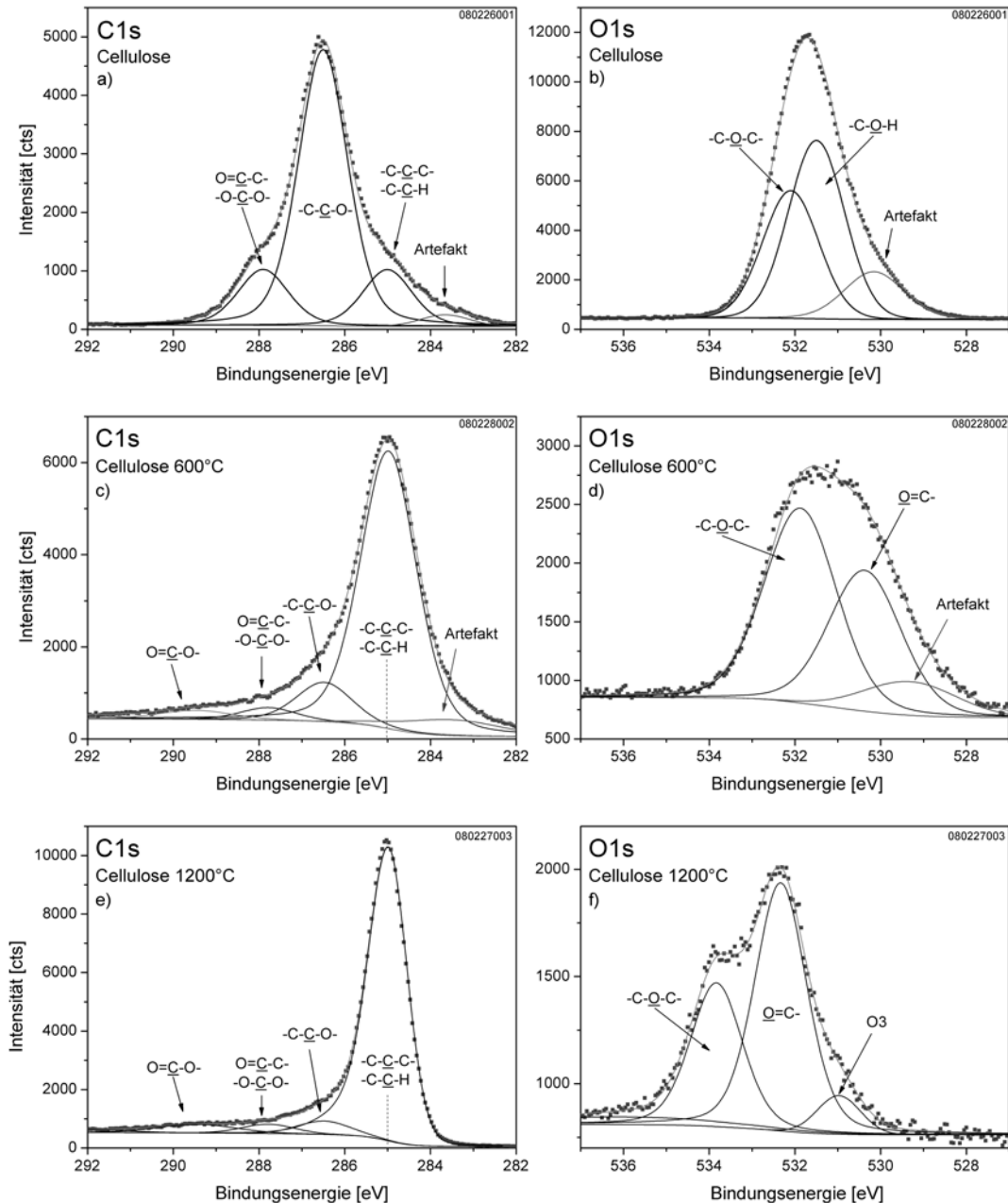


Abbildung 4.5: XPS-Rumpfniveaus von Cellulose (a,b), bei 600°C pyrolysiertter Cellulose (c,d) und bei 1200°C pyrolysiertter Cellulose (e,f). Funktionelle Gruppen können anhand ihrer chemischen Verschiebungen gefittet und quantifiziert werden. Zu höheren Pyrolysetemperaturen sinkt der Anteil an sauerstoffgebundenem Kohlenstoff im C1s-Niveau. Eine leichte Asymmetrie des $\text{-C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ Peaks bei 1200°C pyrolysiertter Cellulose ist zu sehen. Im O1s-Niveau entstehen drei Strukturen, wobei die energetische Lage zwischen den zwei größeren Strukturen einer Differenz von 1,5 eV entspricht [114]. Eine solche chemische Verschiebung kommt in der Literatur zwischen Einfach- und Zweifachbindungen des Sauerstoffs zu Kohlenstoff vor, weswegen diese Strukturen so zugeordnet wurden.

von Polymeren oftmals nicht diskutiert. Von bekannten Referenzmaterialien und häufig verwendeten Polymeren sind gefittete Strukturen zu finden [107]. Der O1s-Peak von Cellulose lässt sich mit den zwei Sauerstoffkomponenten $\text{-C}\underline{\text{O}}\text{-C-}$ und $\text{-C}\underline{\text{O}}\text{-H}$ fitten, wobei entsprechend der Literatur der $\text{-C}\underline{\text{O}}\text{-C-}$ Peak eine um 0,6 eV höhere Bindungsenergie im Vergleich zum $\text{-C}\underline{\text{O}}\text{-H}$ Peak aufweist [107, 115]. Durch DFT-Rechnungen können ebenfalls die Bindungsenergien für die $\text{-C}\underline{\text{O}}\text{-H}$ und $\text{-C}\underline{\text{O}}\text{-C-}$ bestimmt werden. Entsprechend den Berechnungen von Danielache et al. [117] ist der $\text{C}\underline{\text{O}}\text{-H}$ Anteil um 0,8 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben als der $\text{-C}\underline{\text{O}}\text{-C-}$ Anteil. Die DFT-Rechnungen dieser Arbeit haben eine energetische Verschiebung von 0,7 eV errechnet und sind somit in Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Zusätzlich zeigt sich wie bei allen neutralisierten Messungen ein kleiner Artefaktpeak insbesondere beim O1s-Peak bei höheren kinetischen Energien, welcher durch nicht perfekt kompensierte Aufladungseffekte verursacht wird. Das weitere Fitten des O1s-Peaks war mit einer Aufspaltung von 0,6 eV nicht möglich. Insbesondere im O1s-Peak von bei 1200°C pyrolysierten Cellulose sieht man zwei große Strukturen, die mit einem Shift von 1,5 eV sehr gut gefittet werden können. Ein solcher Shift liegt zwischen der $\text{-C}\underline{\text{O}}\text{-C-}$ Einfachbindungsstruktur und der $\text{-C}\underline{\text{O}}$ Doppelbindung vor [107, 118, 119, 120, 121], weswegen im Folgenden der Peak bei höheren Bindungsenergien $\text{-C}\underline{\text{O}}\text{-C-}$ (533,85 eV) und der um etwa bei 1,5 eV niedrigerer Bindungsenergie $\text{-C}\underline{\text{O}}$ (532,35 eV) zugeordnet wurde. Eine kleine Struktur O3 (531 eV) wurde noch in die rechte Flanke gefittet, da sonst die Abweichungen der Fitkurve von den Messpunkten zu groß wäre. Die Struktur O3 könnte absorbiertem Sauerstoff zugeordnet werden, dessen Bindungsenergie bei oxidierten NCD um etwa 1 eV niedriger ist als der $\text{-C}\underline{\text{O}}$ Anteil im O1s-Peak [120]. Im Folgenden wurden der O1s-Peak von bei 600°C pyrolysierten Cellulose ebenfalls mit zwei Hauptstrukturen mit einem Shift von 1,5 eV gefittet, wobei durch den Neutralisationsprozess die Bindungsenergien nur bedingt aussagekräftig sind. Ein weiterer Grund, der für mindestens zwei Hauptstrukturen spricht, ist die hohe Halbwertsbreite des gemessenen O1s-Peaks. Die Zustände im O1s-Peak sollten nicht wesentlich breiter als im C1s-Peak sein. Aufgrund des Neutralisationsprozesses wurde auch hier ein Artefaktpeak zugelassen. Insbesondere am Auslaufen der rechten Flanke kann man erkennen, dass der Artefaktpeak recht groß ist, oder auch hier eine Struktur O3 überlagert ist. Auch hier zeigte der Peakshift von 1,5 eV die beste Anpassung an die Messkurve.

In Abbildung 4.6 sind die C1s- und O1s-Niveaus von Lignin und pyrolysiertem Lignin gezeigt. Das Fitten des Kohlenstoffpeaks durch die drei Strukturen $\text{-C}\underline{\text{C}}\text{-C-}$, $\text{-C}\underline{\text{C}}\text{-H}$, $\text{-C}\underline{\text{C}}\text{-O-}$ und $\text{-C}\underline{\text{C}}\text{=O-}$, $\text{-O}\underline{\text{C}}\text{-O-}$ wurde entsprechend den für Cellulose beschriebenen Fitparametern durchgeführt. Dem Kohlenstoff-Sauerstoff-Verhältnis von 6,2 für Lignin steht ein relativ hoher Anteil von $\text{-C}\underline{\text{C}}\text{-O}$ zu $\text{-C}\underline{\text{C}}\text{-C-}$ / $\text{-C}\underline{\text{C}}\text{-H}$ Bindungen gegenüber. Dies spricht für eine gute Vernetzung über den Sauerstoff (Ether- und/oder Epoxybindung $\text{-C}\text{-O}\text{-C-}$), welche üblicherweise in Ligninen vorliegt (siehe Abbildung 2.2). Bei der Pyrolyse bis 1200°C reduziert sich der Anteil an sauerstoffgebundenem Kohlenstoff, was auch durch das höhere C:O Verhältnis von 29,7 bestätigt wird.

Das physikalisch sinnvolle Fitten des O1s-Peaks von Lignin kann nur durch Verwendung von mindestens drei Strukturen durchgeführt werden, da die FWHM der gefitteten Strukturen aufgrund der apparativen Auflösung (etwa 0,7 eV) die 3 eV nicht überschreiten sollte. Des Weiteren muss der Peakshift zwischen rechtem und linkem Fitpeak für Sauerstoff verhältnismäßig groß sein. In der Literatur [107] ist ein Peakshift von 2,1 eV für Polyetherketone (PEEK) bekannt, der zwischen einer Doppelbindungsstruktur zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff ($\text{O}=\text{C-}$) sowie einer Ph-O-Ph Struktur entsteht, bei der Sauerstoff an zwei Phenolringe gebunden ist. Ein erster Ansatz, diesen breiten O1s-Peak mit den in Ligninen vorliegenden funktionellen Gruppen zu fitten, ist in der Abbildung 4.6 dargestellt. Hierbei wurde ein Peakshift von 1,4 eV zwischen $\text{-C}\underline{\text{O}}$ und $\text{C}\underline{\text{O}}\text{-H}$ / $\text{O}=\text{C}\underline{\text{O}}\text{-C-}$ (siehe PEA, PECMA, PEMA, PMAA) festgelegt, der oft gemessen wurde, und ein Peakshift von 2,1 eV zwischen $\text{-C}\underline{\text{O}}$ Struktur und phenylartigen $\text{-C}\underline{\text{O}}\text{-C-}$ bzw. $\text{Ph}\underline{\text{O}}\text{-Ph}$ Bindungen (siehe PEEK) gefittet. Ein Fit mit mehr als drei Strukturen ist auch denkbar, wobei allerdings die Strukturen immer näher zusammenrücken und dementsprechend „verwaschen“. Bei pyrolysiertem Lignin ist der Sauerstoffanteil relativ klein ($\text{C}:\text{O} = 29,7$) und dementsprechend die O1s-Struktur messbedingt verrauscht. Diese wurde mit zwei Peaks mit einem Peakshift von 1,5 eV für $\text{-C}\underline{\text{O}}\text{-C-}$ (534,2 eV) und $\text{-C}\underline{\text{O}}$ (532,75 eV) wie bei pyrolysierten Cellulose gefittet. Hierbei sind die Bindungsenergien dieser Peaks um 0,35 bis 0,4 eV höher als für 1200°C pyrolysierte Cellulose.

Die Messungen der C1s- und O1s-Rumpfniveaus von Cellulose, Lignin und deren Pyrolyseprodukten ergaben, dass bei höherer Pyrolysetemperatur der relative Kohlenstoffanteil im Verhältnis zu Sauerstoff

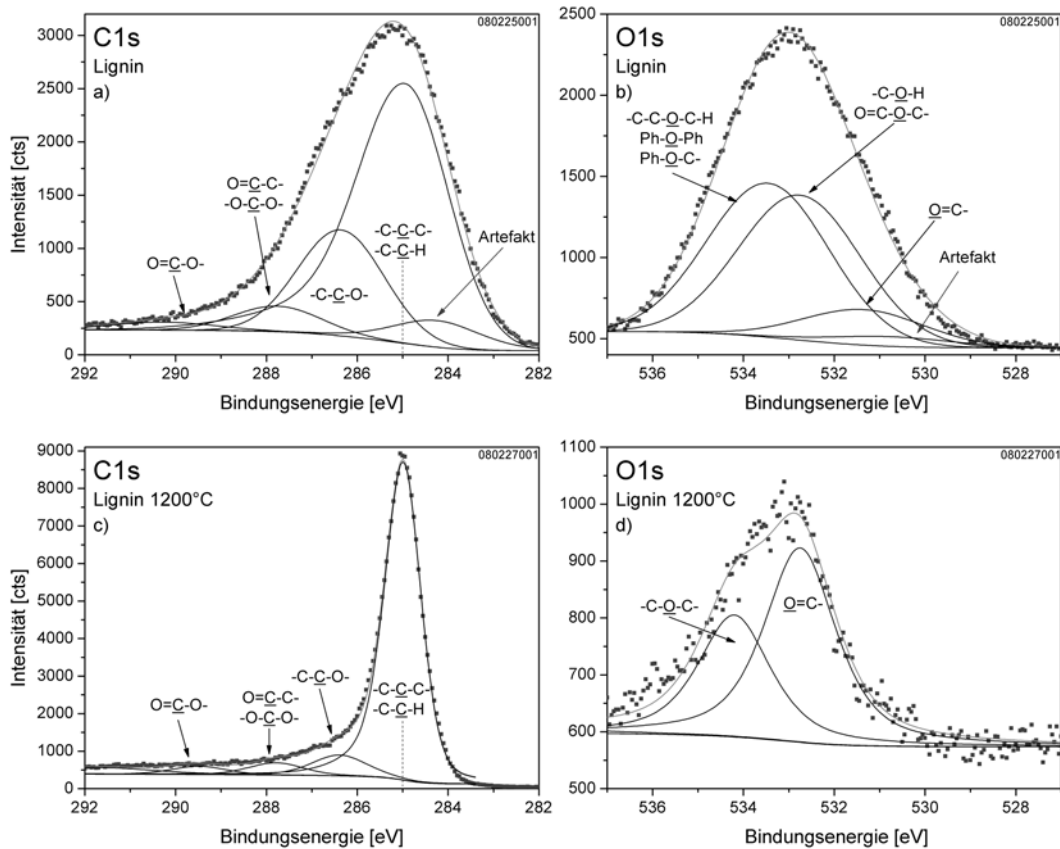


Abbildung 4.6: XPS-Rumpfniveaus von Lignin (a,b) und bei 1200°C pyrolysiertem Lignin (c,d). Funktionelle Gruppen können anhand ihrer chemischen Verschiebungen gefittet und quantifiziert werden. Zu höheren Pyrolysetemperaturen sinkt der Anteil an sauerstoffgebundenem Kohlenstoff im C1s-Niveau. Auch hier ist eine leichte Asymmetrie des -C-C-C-/-C-C-H Peaks bei 1200°C pyrolysiertem Lignin zu erkennen. Im O1s-Niveau entstehen zwei Strukturen, wobei deren energetische Lage eine Differenz von 1,5 eV aufweist [114].

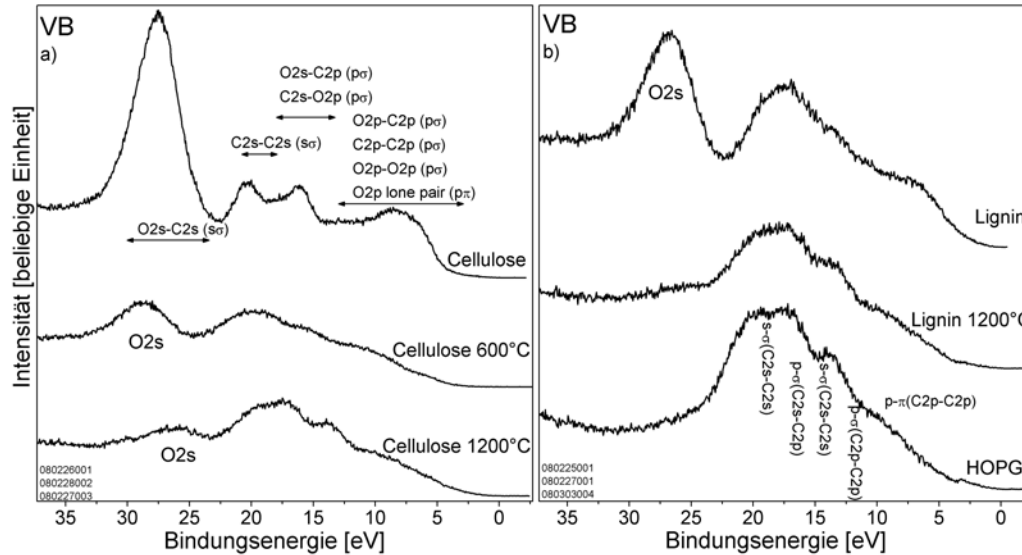


Abbildung 4.7: XPS-Valenzbandmessungen von Cellulose und deren Pyrolyseprodukten (a) sowie Lignin, 1200°C pyrolysiertes Lignin und HOPG (b). Der typische VB-Verlauf von Cellulose konnte bestätigt werden. Das O2s-Niveau sinkt bei höheren Pyrolysetemperaturen und eine graphitähnliche Struktur bildet sich aus [114]. Zuordnung der VB-Strukturen entsprechend den Referenzen für Cellulose [117] und HOPG [122].

steigt. Ein leicht asymmetrisches Verhalten im C1s-Peak deutet sich nach einer Pyrolyse bei 1200°C sowohl bei Cellulose als auch bei Lignin an. Die funktionellen Gruppen um Kohlenstoff können gut gefittet werden und stehen im Einklang mit der Literatur [107]. Allerdings ist das einheitliche Fitten des Sauerstoffrumpfniveaus nach nur einem „Kochrezept“ nicht möglich und auch in der Literatur nur selten diskutiert. Die Fits des Sauerstoffrumpfniveaus mit zwei Peaks, welche um etwa 1,5 eV verschoben liegen, zeigen eine gute Anpassung an die Messwerte und geben Grund zu der Annahme, dass es sich im wesentlichen um die zwei Sauerstoffstrukturen -C-O-C- und -C=O handelt, welche nach der Pyrolyse bis 1200°C insbesondere bei Cellulose im Pyrolyseprodukt verbleiben. Der höhere Anteil von -C=O im Vergleich zu -C-O-C- sowie die Berücksichtigung, dass im C1s-Peak wesentliche Anteile an Carbonaten vorhanden sind, deuten darauf hin, dass der Sauerstoff in der Pyrolyse weitestgehend desorbiert wird, die verbleibenden Kohlenstofffragmente mit einander verschmelzen und während des Abkühlungsprozesses Restgasmoleküle wie Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff mit dem Pyrolyseprodukt reagieren. Die sich ausbildenden Kohlenstoffdoppelbindungen sind insbesondere bei Kohlenstoffringstrukturen wie Phenolen stabil und kommen dementsprechend häufig vor [1].

Die Valenzbandstrukturen von Cellulose, Lignin, deren Pyrolyseprodukten sowie HOPG als Referenzmaterial sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die gemessene VB-Struktur von Cellulose ist in Übereinstimmung mit berechneten VB-Zuständen von Danielache et al. [117] sowie anderen ebenfalls gemessenen VB-Strukturen [113]. Die O2s-Struktur bei Bindungsenergien um 27 eV sinkt bei höheren Pyrolysetemperaturen von Cellulose und Lignin, was ebenfalls auf einen wesentlich geringeren Sauerstoffanteil nach der Pyrolyse hindeutet. Bei 1200°C pyrolysiertem Lignin ist diese O2s-Struktur geringer als bei 1200°C pyrolysierte Cellulose. Der Kurvenverlauf des Valenzbandes bei Bindungsenergien von 0 bis 22 eV von 1200°C pyrolysierte Cellulose und insbesondere von 1200°C pyrolysiertem Lignin ist dem VB von HOPG sehr ähnlich. Da der Valenzbandverlauf bei 1200°C pyrolysierte Cellulose und pyrolysiertem Lignin dem von HOPG gleichen, sind durch die Pyrolyse graphitähnliche Strukturen entstanden.

Eine oberflächensensitivere Methode zur Bestimmung des Valenzbandverlaufes bietet die UV-Photoelektronenspektroskopie. Die hierbei verwendeten UV-Lampen haben eine hohe Strahlenintensität. Selbst

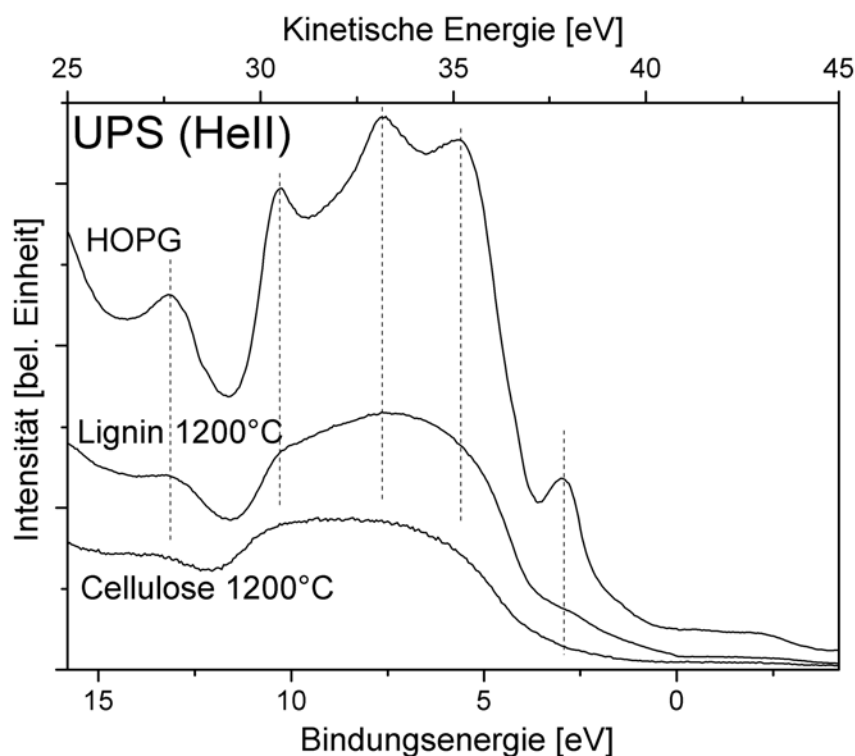


Abbildung 4.8: UPS-Valenzbandmessungen von pyrolysiertem Cellulose und pyrolysiertem Lignin im Vergleich zu HOPG. Die für HOPG typischen Strukturen bei 3 eV, 5,5 eV, 7,5 eV, 10 eV und 13 eV erscheinen verbreitert bei pyrolysiertem Lignin, was auf graphitartige Strukturen ohne Orientierung hinweist [114].

mit geringsten Blendeneinstellungen (kleiner Messfleck) war es nicht möglich, die Aufladungseffekte bei Cellulose und Lignin beim UPS mit dem Neutralisator zumindest lokal zu kompensieren. Deshalb wurde sich im Rahmen dieser Arbeit auf die Messung der pyrolysierten Proben beschränkt, welche keine Aufladungseffekte zeigten. In Abbildung 4.8 sind die UPS-Spektren von pyrolysiertem Cellulose und pyrolysiertem Lignin im Vergleich mit HOPG dargestellt.

Der Vergleich der UPS-Spektren von pyrolysiertem Lignin und HOPG zeigt, dass das pyrolysierte Lignin die für HOPG typischen Strukturen [122] bei 3 eV, 5,5 eV, 7,5 eV, 10 eV und 13 eV besitzt, diese aber wesentlich verbreitert erscheinen. Ursache hierfür könnte sein, dass sich graphitartige Schichten ausbilden (verbrückte Cycloalkanstrukturen), diese aber mehr oder weniger ungeordnet im Material vorliegen. Dadurch ergibt sich ein k -Raum integriertes UPS-Spektrum, welches verbreitert erscheint. Schon bei geringeren Pyrolysetemperaturen von 470°C hat Lignin hohe Anteile an phenolartigen Strukturen [70, 123], welche noch oftmals mit Sauerstoffbindungen verbrückt sind. Das Verschmelzen solcher Cycloalkanstrukturen während der Pyrolyse wird in der Referenz [124] beschrieben, wo mehrere Ringstrukturen ihre Randgruppen desorbieren und über mehrere Zwischenschritte eine graphitartige Struktur bilden. Untersuchungen an Holzkohle haben ähnliche Ergebnisse ergeben. Hier wurde geschlussfolgert, dass ein Verschmelzen der aromatischen Ringe ab einer Temperatur von etwa 800°C stattfindet [125]. Bestärkt wird diese These durch XRD-Messungen (siehe Abbildung 4.9) an pyrolysierten holzbasierten Materialien, welche belegen, dass σ -Bindungen ähnlich vom Graphit entstanden sind, aber in π -Bindungsrichtung eine starke Verbreiterung gemessen wurde. Diese Störung könnte beispielsweise durch Sauerstoffbindungen verursacht werden.

Die Tatsache, dass keine Neutralisation mit langsamen Elektronen bei der Messung der 1200°C pyrolysierten Proben mehr nötig war, und dass graphitähnliche Strukturen entstanden sind, lässt erkennen, dass eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit des Materials durch die Pyrolyse erreicht werden kann. Eine direkte Messung der Leitfähigkeit wurde am Fraunhofer Institut für chemische Technologien an py-

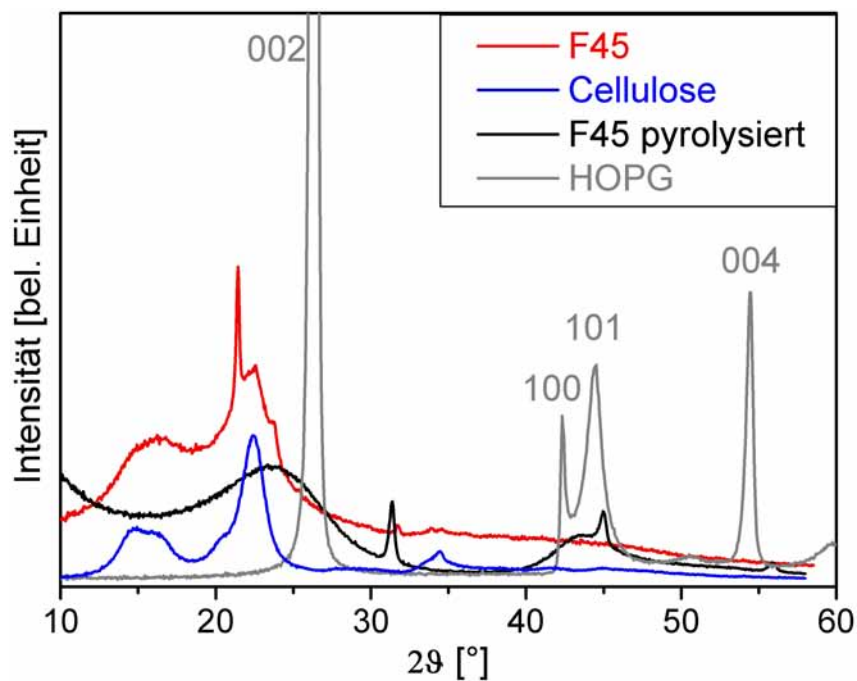


Abbildung 4.9: XRD-Messungen von Arboform[®] (rote Kurve), pyrolysiertem Arboform[®] (schwarze Kurve), Cellulose (blaue Kurve) und im Vergleich dazu von HOPG. Die Strukturen vom Arboform[®] bei den 2θ -Winkeln von 15° und 22° sind markant für Cellulose. Durch die Pyrolyse von Arboform[®] entsteht die für HOPG markante Struktur bei den 2θ -Winkeln von 42° und 45° . Die Struktur in (002)-Richtung erscheint verbreitert. Dies deutet darauf hin, dass durch die Pyrolyse des Cellulose-Lignin-Gemisches graphitische Strukturen entstanden sind, welche in π -Bindungsrichtung gestört sind. Die Messungen wurden von Dr. R. Rentenberger und PD Dr. P. Denner durchgeführt und zur Verfügung gestellt [126].

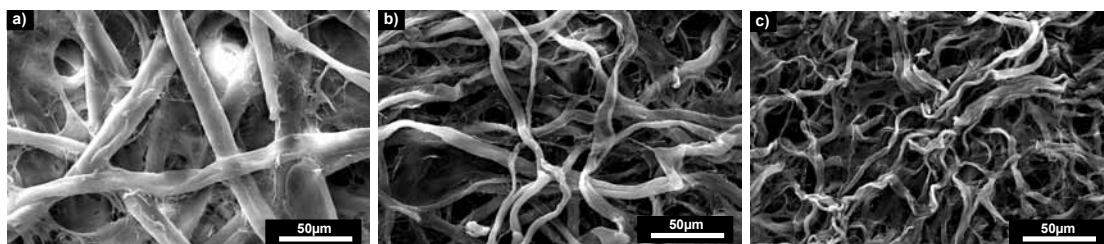


Abbildung 4.10: REM-Bilder von unbehandelter Cellulose (a), bei 600°C pyrolysiert (b) und bei 1200°C pyrolysiert Cellulose (c). Die anfänglich etwa 20 µm dicken Fasern schrumpfen durch die Pyrolyse zusammen (1200°C etwa 5 µm dick). Ein Verschmelzen wie bei Ligninen findet nicht statt [114].

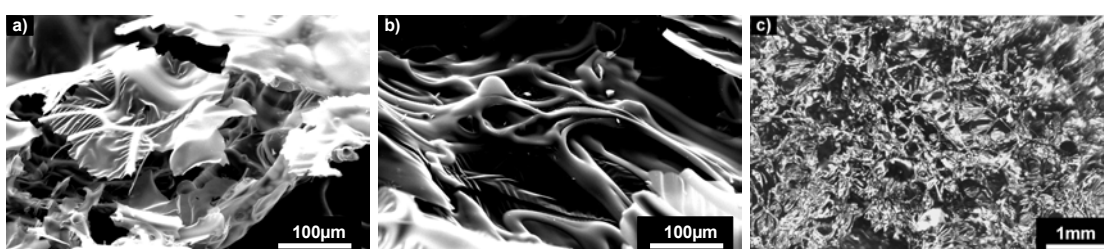


Abbildung 4.11: REM-Aufnahmen verschiedener Positionen auf der Probe (a), (b) sowie eine Aufnahme mit dem Lichtmikroskop (c) von bei 1200°C pyrolysiertem Lignin. Lignin quillt bei der Pyrolyse auf und bildet blasenreiche Strukturen. Dies kann durch eine Stabilisierung mit Cellulosefasern und weiteren Zusätzen reduziert werden.

rolysierten Polymergemischen basierend auf Cellulose und Lignin durchgeführt. Diese haben gezeigt, dass die Leitfähigkeit des Polymergemisches mit höherer Pyrolysetemperatur bis zu einem Punkt ansteigt, allerdings auch Effekte wie hohe Porosität die elektrische Leitfähigkeit senken können. Demzufolge ist eine Optimierung der Zusammensetzung und der Pyrolyseprozesse für potentielle Bauelemente wichtig. Die Charakterisierung mit XPS und UPS legt hierbei den Schluss nahe, dass eine höhere Pyrolysetemperatur als 1200°C nicht zweckmäßig ist, da schon graphitähnliche Strukturen entstanden sind. Allerdings handelt es sich hierbei nicht um eine zusammenhängende großflächige Struktur, was mit REM-Bildern der pyrolysierten Cellulose belegt werden konnte (siehe Abbildung 4.10). Die anfänglich etwa 20 µm dicken Cellulosefaserstränge schrumpfen bei der Pyrolyse zusammen und bei 1200°C bilden sich Fasern mit einem Durchmesser von etwa 5 µm. Ein Verschmelzen, wie es bei Ligninen schon bei wesentlich geringeren Temperaturen zu beobachten ist, findet bei Cellulose nicht statt.

Bei dem untersuchten Lignin handelt es sich um ein Pulver, welches während der Pyrolyse zu einer schwammartigen und blasenreichen Form aufquillt (siehe Abbildung 4.11). Da dies bei Arboform® nicht passiert, konnte nachgewiesen werden, dass die Cellulosefasern sowie auch die anderen Zusätze insbesondere in Arboform® nötig sind, um die Struktur auch während der Pyrolyse zu stärken.

4.1.4 Theoretische Betrachtung der VB-Strukturen

Die Valenzbandstruktur von Cellulose wurde experimentell von mehreren Gruppen bestimmt [107, 113]. Direkte Berechnungen der Valenzbandstruktur wurden nur selten durchgeführt. In der Veröffentlichung von Danielache et al. wurden DFT-Berechnungen der Valenzbandstruktur von Cellulose mit experimentellen Daten verglichen [117]. Durch die Berechnungen konnten den gemessenen Valenzbandstrukturen die entsprechenden Molekülorbitale zugeordnet werden. Eigene Messungen und Berechnungen hatten das Ziel, diese Berechnungen von Danielache et al. [117] zu verifizieren und die gemessenen Strukturen besser herauszuarbeiten. Die DFT-Berechnungen sind in Zusammenarbeit mit Markus Reinmöller entstanden. Hierfür wurden Glukosemonomere entsprechend der Struktur von Cellulose mit einander verknüpft, wobei nach jedem Verknüpfungsschritt weitere Strukturoptimierungen mit DFT durchgeführt wurden. Hierbei

4.1. UNTERSUCHUNGEN AN BIOPOLYMEREN

hat sich gezeigt, dass erzeugte Krümmungen der Struktur (Bogenstruktur) nach den Berechnungen wieder verschwunden sind und sich eine nahezu krümmungsfreie, lineare Struktur ausgebildet hatte. Helixstrukturen, wie sie bei Cellulose vorliegen können [127], haben sich nur bedingt begradigt. Ein Teil der Verdrillung ist in der berechneten Struktur verblieben (siehe Abbildung 4.12 verdrilltes Octamer).

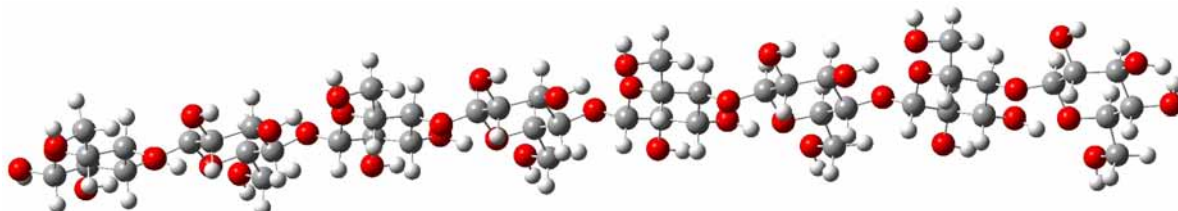


Abbildung 4.12: DFT-optimierte Struktur eines Cellulosemoleküls (verdrilltes Octamer). Bogenstrukturen wurden nach der DFT-Berechnung linearisiert, verdrillte Strukturen hatten auch nach Optimierung eine verdrillte Struktur. Diese Berechnungen belegen, dass verdrillte Cellulosestrukturen durchaus stabil sind.

Der Vergleich der gemessenen und der berechneten Valenzbandstrukturen ist in Abbildung 4.13 gezeigt. Die Energieskala bei den DFT-Rechnungen musste den Messwerten angepasst werden und dementsprechend wurden die Theoriewerte um -1,5 eV energetisch verschoben.

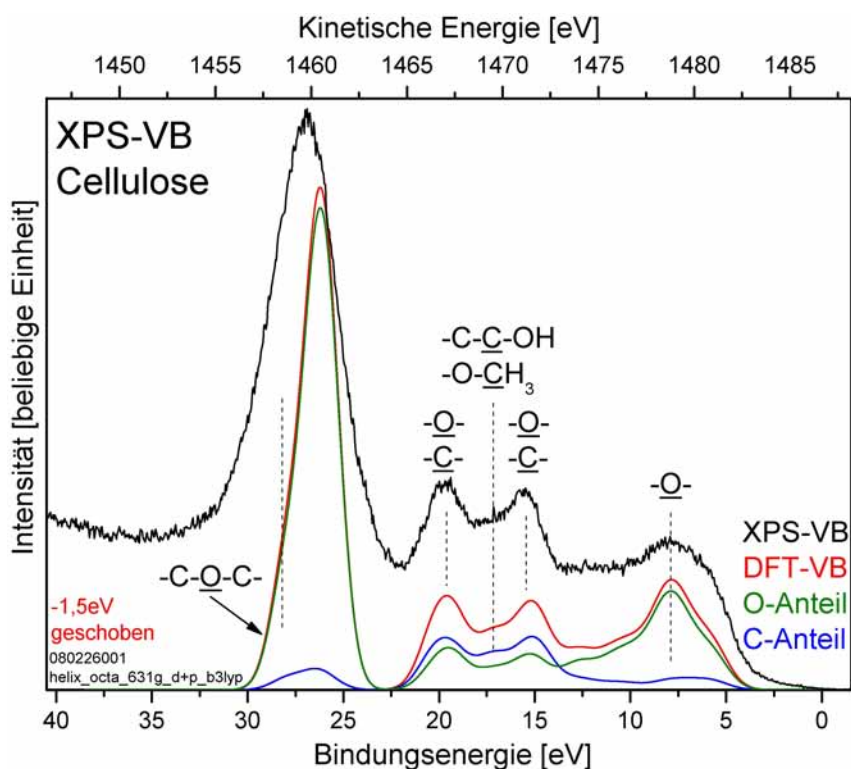


Abbildung 4.13: Valenzbandstruktur von Cellulose mit XPS gemessen (schwarze Kurve) und mit DFT für das Octamer mit Helixstruktur berechnet (rote Kurve). Die Anteile an der VB-Struktur von Sauerstoff (grüne Kurve) und Kohlenstoff (blaue Kurve) sind getrennt dargestellt. Für Erläuterungen der detaillierteren Strukturzuordnungen siehe Text.

In der Abbildung 4.13 erkennt man gute Übereinstimmungen der berechneten und gemessenen Valenzbandspektren von Cellulose. Die gemessenen Strukturen können durch die DFT-Berechnung interpretiert werden. Die Intensitätsverhältnisse und relativen energetischen Verschiebungen der Einzelstrukturen

insbesondere bei 8 eV, 15,5 eV und 19,5 eV sind für DFT-Berechnung und XPS-Messung gleich. Die O2s-Struktur bei etwa 26 eV ist bei den Messungen etwas breiter als bei den Rechnungen. Diese Verbreiterung könnte dadurch entstehen, dass Cellulose über Wasserstoffbrückenbindungen an den OH-Gruppen zusätzliche Bindungen eingeht und in der Natur in Form von Faserbündeln vorliegt. Des Weiteren ist es möglich, die Zustandsdichten den einzelnen Atomen zuzuordnen, sodass eine Aufschlüsselung in Sauerstoff- und Kohlenstoffanteile durchgeführt wurde. Es zeigt sich, dass die Struktur bei einer Bindungsenergie von etwa 8 eV hauptsächlich dem Sauerstoff zugeordnet werden kann. Entsprechend Danielache et al. [117] wurde es unter anderem auch C2p-C2p ($p\sigma$) und O2p-C2p ($p\sigma$) Bindungen zugeordnet. Kombiniert man beide Aussagen, so würde dies bedeuten, dass die Anteile an C2p-C2p ($p\sigma$) und O2p-C2p ($p\sigma$) Bindungen verhältnismäßig gering sind. Da die C2p-C2p ($p\sigma$) und O2p-C2p ($p\sigma$) Bindungen einen wesentlichen Anteil der Bindungen in der Cellulose ausmachen, entsprechend der Aufspaltung nur geringe Anteile den Kohlenstoff in diesen Energiebereich um 8 eV zugeordnet werden konnten, ist hier ein Widerspruch zwischen den Berechnungen nach Danielache et al. [117] und den DFT-Rechnungen dieser Arbeit. Die Strukturen bei 15,5 eV und 19,5 eV konnten nicht eindeutig zu Kohlenstoff oder Sauerstoff zugeordnet werden. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich um ein geteiltes Molekülorbital handelt. Eine kleinere Struktur bei etwa 17 eV kann der -O-CH₃ und -C-C-OH Gruppen zugeordnet werden. Die höherenergetische Schulter in der O2s-Struktur bei 28 eV kann der funktionellen Gruppe -C-O-C- zugeordnet werden. Diese Zuordnung wurde auch bei den DFT-Berechnungen an den Ligninmolekülen festgestellt (siehe Abbildung 4.15).

Die Messungen belegen des Weiteren, dass die Valenzbandstrukturen von Cellulosemolekülen auch ohne Berücksichtigung von Wassermolekülen, welche an den polaren OH-Randgruppen in der Natur immer gebunden sind, mit DFT-Rechnungen gut bestimmt werden können. Als Rückkehrschluss kann auch festgestellt werden, dass die Kontaminationen der Cellulose durch -C-C-C- bzw. -C-C-H Komponenten aus dem Trennungsvorgang von den Ligninen keinen großen Einfluss auf den prinzipiellen Verlauf der Valenzbandstruktur haben (bis zu Bindungsenergien von 22,5 eV). Eine weitere Anpassung des Cellulosemodells könnte helfen, die Verbreiterung der O2s-Struktur bei 27 eV zu verstehen, wobei die Berechnung von Cellulosefasern Aufschluss geben könnten.

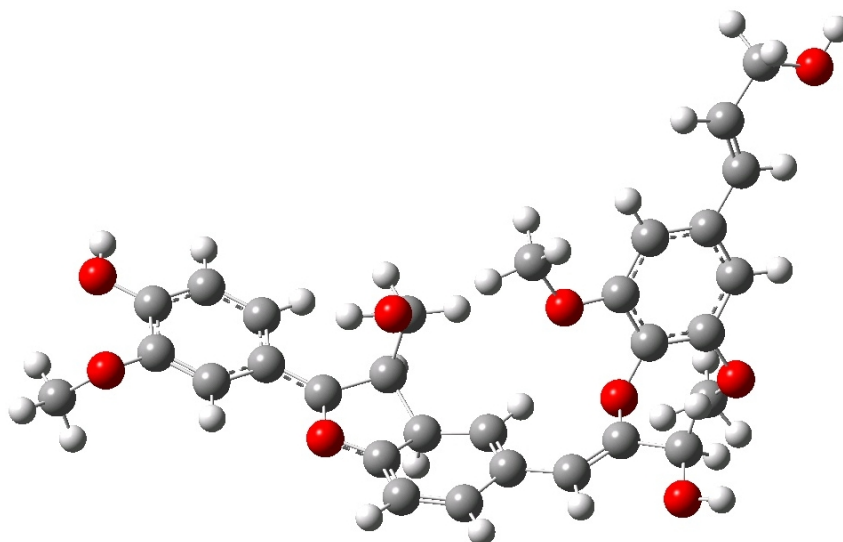


Abbildung 4.14: DFT-optimierte Struktur eines Ligninmoleküls bestehend aus jeweils einer Einheit von Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol nach anschließender Geometrieoptimierung.

Lignine sind amorph und haben in den letzten Jahren hauptsächlich als Energiequelle in Verbrennungsreaktionen Anwendungen gefunden. Es gibt wenige Veröffentlichungen, welche die Polymerisation, Oxidation oder auch Pyrolyse von Ligninen mit DFT-Berechnungen untersucht haben [128]. Mit bestem Wissen kann gesagt werden, dass keine Untersuchungen des Valenzbandes mit XPS in Kombination mit DFT-Berechnungen durchgeführt wurden. Ursache hierfür ist vermutlich, dass sowohl die experimentelle Bestimmung des Valenzbandes mit XPS durch Aufladungseffekte erschwert ist als auch die Tatsache,

4.1. UNTERSUCHUNGEN AN BIOPOLYMEREN

dass Lignine amorphe und somit nur bedingt vergleichbare Strukturen besitzen [68]. Nichtsdestotrotz wurde ein Ligninmolekül bestehend aus allen drei Grundstruktureinheiten Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol, welche zuvor mit DFT-Rechnungen voroptimiert wurden, miteinander zu der folgenden Struktur verbrückt (siehe Abbildung 4.14). Für die Verbrückung wurden aus der Literatur bekannte typische Polymerisationsstrukturen gewählt, welche unter anderem bei [128] dargestellt sind. Hierbei wurden bewusst eine -C-C-O-C-C- Ringstruktur zwischen Coniferyl- und Cumarylalkohol sowie eine -C-O-C- Brücke zwischen Sinapyl- und Cumarylalkohol gewählt, was typische Verbrückungsstrukturen sind, wobei auch eine Vielzahl an weiteren Polymerisationsreaktionen prinzipiell möglich gewesen wäre.

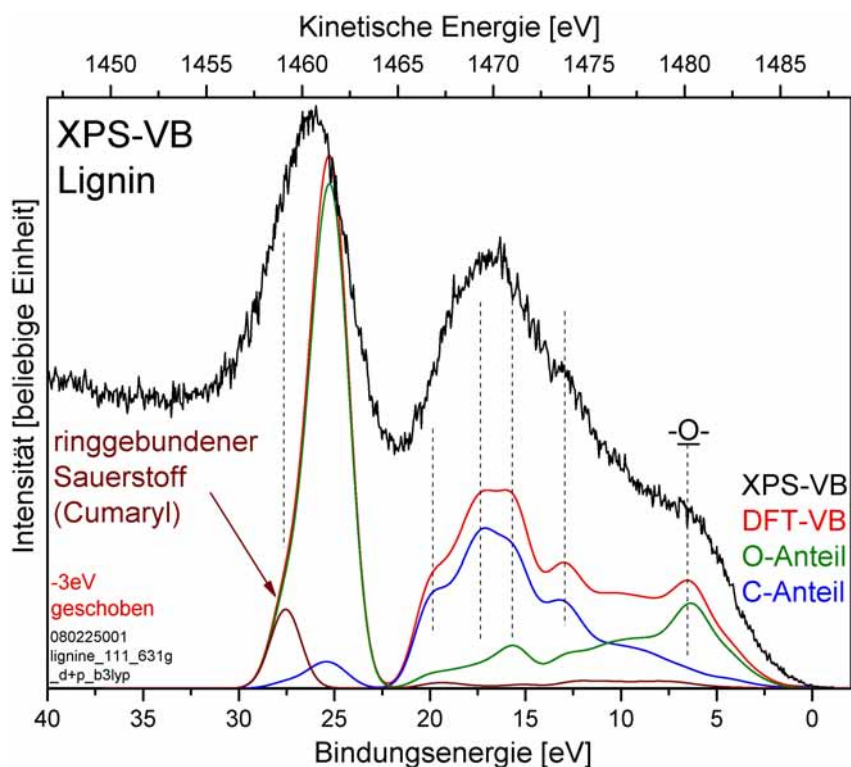


Abbildung 4.15: Valenzbandstruktur von Lignin gemessen (schwarze Kurve) und mit DFT für das Ligninmolekül berechnet (rote Kurve). Die Intensitäten und energetischen Lagen der Strukturen bei 4 eV, 11 eV und den Doppelpeak bei etwa 15 eV stimmen gut überein. Die gemessene O2s-Struktur ist breiter, was auf einen höheren Anteil an ringgebundenen Sauerstoff und somit höhere Vernetzung hindeutet.

Die DFT-Berechnung konnte ohne Probleme durchgeführt werden. In Abbildung 4.15 sind das gemessene Valenzbandspektrum von Lignin und das berechnete Valenzbandspektrum dieses Ligninmoleküls dargestellt. Auch hier konnten große Übereinstimmungen der Valenzbandstrukturen bei Bindungsenergien bis zu 22 eV festgestellt werden. Intensitäten und energetische Lagen der Strukturen bei 6,5 eV, 13 eV und dem Doppelpeak bei etwa 17 eV stimmen überein. Die berechnete Struktur bei 20 eV könnte in der Flanke der gemessenen Valenzbandstruktur integriert sein. Die gemessene O2s-Struktur (26 eV) ist im Vergleich zur DFT-berechneten Struktur wesentlich breiter. Eine Aufschlüsselung der Sauerstoffkomponenten ergibt, dass der ringgebundene Sauerstoff (-C-C-O-C-C-) eine Valenzbandstruktur bei höheren Bindungsenergien (27,5 eV) erzeugt, während die nicht vernetzten Sauerstoffe eine Valenzbandstruktur bei etwa 25,5 eV Bindungsenergie erzeugen. Da die gemessene O2s-Struktur im Valenzbandspektrum von Lignin breiter ist und die vernetzenden Sauerstoffe eine O2s-Struktur bei höheren Bindungsenergien erzeugen, bedeutet dies, dass die Vernetzung im gemessenen Lignin höher sein muss. Dies scheint wenig verwunderlich, da Lignine in den Bäumen in alle Richtungen stark vernetzen. Durch den Vergleich zwischen Experiment und Theorie konnte gezeigt werden, dass die Halbwertsbreite der O2s-Struktur mit

dem Grad der Vernetzung korreliert. Um realistischere Valenzbandstrukturen von Ligninen zu berechnen, müssten nun wesentlich mehr Ligninmonomere verwendet werden, was dann den Rechenaufwand für die DFT-Rechnung erheblich vergrößern würde.

Der Vollständigkeit halber wurden die berechneten Zustandsdichten nach Sauerstoff- und Kohlenstoffanteil aufgetrennt. Ähnlich den Ergebnissen aus den Berechnungen von Cellulose zeigt sich, dass die niederenergetischste Struktur (hier bei etwa 6,5 eV) hauptsächlich vom Sauerstoff erzeugt wird. Andere Strukturen lassen sich nicht eindeutig zuordnen, sodass auf eine detailliertere Deutung verzichtet wurde.

4.1.5 Untersuchungen an holzbasierten Verbundmaterialien

Nachdem Cellulose und Lignin vor und nach der Pyrolyse untersucht wurden, war es möglich, das Verbundmaterial Arboform[®] besser zu verstehen. Hierfür wurden die relativen Anteile an Kohlenstoff, Sauerstoff und weiteren Komponenten bestimmt und in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.2: Mit XPS bestimmte relative atomare Anteile an Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Natrium vor und nach der Pyrolyse von Arboform[®] (F45) sowie mit Kohlenstofffasern (CF) versetztem Arboform[®] [111]. Wasserstoff kann messbedingt nicht detektiert werden und wurde deshalb nicht berücksichtigt.

Probe	C[at%]	O[at%]	N[at%]	Na[at%]
F45	84,0	16,0	0,0	0,0
F45+CF	80,0	17,7	2,3	0,0
F45+CF 1200°C	88,7	9,3	0,0	2,0
F45 1200°C	94,0	5,7	0,0	0,3

Vergleicht man den relativen Anteil von Sauerstoff zu Kohlenstoff von Arboform[®] mit denen von Cellulose und Lignin, erkennt man, dass der größte Anteil des Verbundmaterials von Lignin gestellt wird. Eine direkte Bestimmung des Cellulose-Lignin-Anteils ist schwierig, da weitere Additive wie beispielsweise Furanharze beigemischt wurden und eine Spritzgussbehandlung bei leicht höheren Temperaturen als Raumtemperatur (110°C bis 160°C, 1800 bar) durchgeführt wurde. Aufgrund der Tatsache, dass sich die pyrolysierten Proben teilweise recht stark verzogen haben, wurden dem Arboform[®] weitere Zusätze beigemischt [25]. Hierbei hat sich gezeigt, dass Zusätze von Kohlenstofffasern nach der Pyrolyse bei 1200°C erheblich zur Verbesserung der Formstabilität und Verringerung der Blasenbildung beigetragen haben. Diese Effekte wurden mit oberflächenanalytischen Methoden genauer untersucht. In Abbildung 4.16 sind die C1s- und O1s-Rumpfniveauspektren von kohlenstofffaserhaltigem Arboform[®] vor und nach der Pyrolyse dargestellt. Für das unpyrolysierte Material spalten C1s- und O1s-Rumpfniveauspektren in zwei Anteile. Die leitfähige Faserstruktur liegt bei niedrigeren Bindungsenergien. Die Arboform[®]-Matrix ist nicht leitfähig und lädt sich dementsprechend um etwa 5 eV auf, sodass die Strukturen relativ zu den Faserspektren verschieben. Auf einen Fit des O1s mit zwei Strukturen mit einem Peakshift von 1,5 eV zwischen -C-O-C- und -C=O wurde an dieser Stelle verzichtet, da das Signal-Rausch-Verhältnis eine große Variabilität der Fitkurven ermöglicht. Dies wäre für gereinigte [129] und für oxidierte, PAN-basierte Kohlenstofffasern [130, 131] möglich.

Aufgrund der wesentlich geringeren Leitfähigkeit von Arboform[®] im Vergleich zu den Kohlenstofffasern lädt sich das Arboform[®] während der XPS-Messung elektrisch auf und es kommt zu differentieller Aufladung („differential charging“) des Materials. Aufladungsbedingt verschieben sich die gemessenen Rumpfniveauspektren des Arboform[®] zu niedrigeren kinetischen Energien. Die funktionellen Gruppen in der Arboform[®]-Matrix und in den Kohlenstofffasern können wie zuvor beschrieben gefittet werden. Hierbei zeigt sich, dass der -C-O-C- Anteil in den Kohlenstofffasern relativ zu der Arboform[®]-Matrix höher ist. Dies ist auch zu erwarten, weil die verwendeten Kohlenstofffasern nach deren Pyrolyse oxidiert wurden, damit diese sich besser mit dem holzbasierten Material verbinden und der interlaminaire Schubbruch reduziert wird [98, 132].

Die Projektidee von Arbopyrnet war die Erstellung von strukturierten, elektrisch leitfähigen Materialien durch Pyrolyse von spritzgegossenem Arboform[®]. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

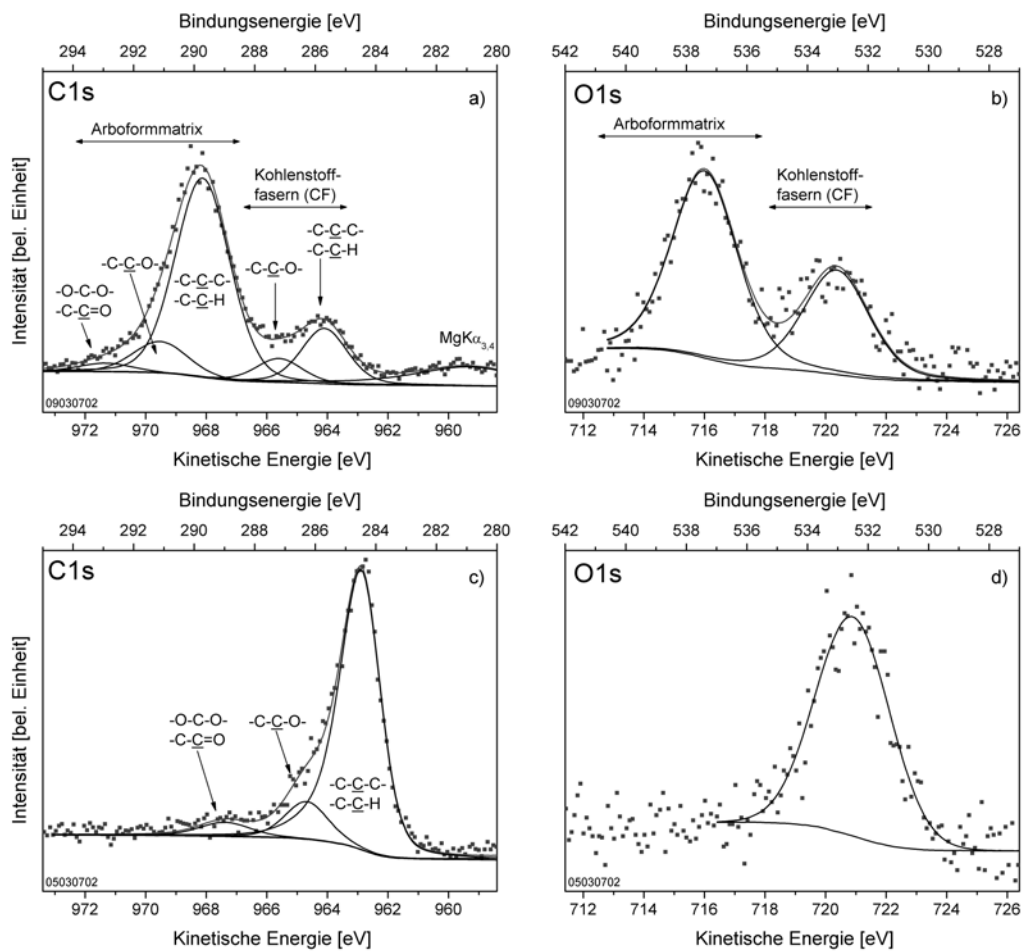


Abbildung 4.16: C1s- und O1s-Rumpfniveauspektren von kohlenstofffaserhaltigem Arboform[®] vor (a, b) und nach der Pyrolyse (c, d) bei 1200°C [111]. Ein differentieller Aufladungseffekt („differential charging“) wird im unpyrolysierten Material gemessen. Durch die Pyrolyse verschmelzen die Kohlenstofffasern mit dem Arboform[®].

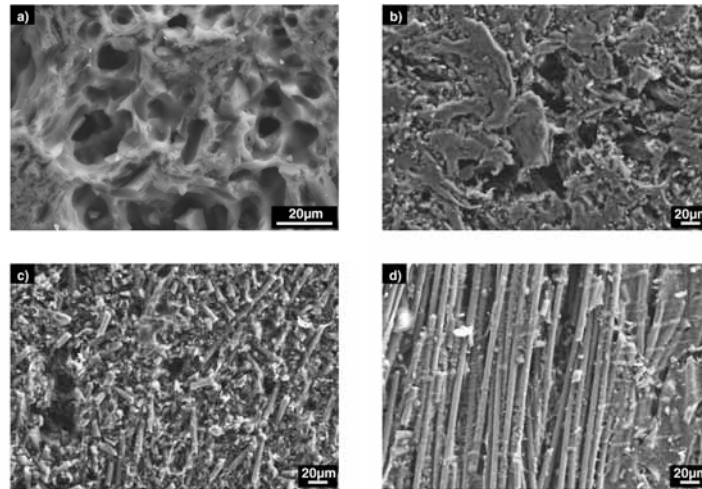


Abbildung 4.17: REM-Aufnahmen von Arboform[®] normal (a) und lateral (b) sowie kohlenstofffaserversetztem Arboform[®] normal (c) und lateral (d). Die Ausrichtung der Kohlenstofffasern verursacht eine Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit in F45+CF (siehe Tabelle 4.3).

der Arboform[®]-Pyrolyseprodukte, welche am ICT Pfinzthal durchgeführt wurden, sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Eine Leitfähigkeitsmessung ohne vorherige Pyrolyse war nicht möglich. Die bei 1000°C pyrolysierte Arboform[®]-Probe hat eine höhere elektrische Leitfähigkeit als die bei 1200°C pyrolysierte Probe. Es hat sich gezeigt, dass eine Pyrolyse nötig ist, um eine Leitfähigkeitsmessung durchführen zu können, dass aber Effekte wie die Porosität und Formstabilität der Proben zusätzlich eine entscheidende Rolle spielen. Durch die Verstärkung mit Kohlenstofffasern konnte die Arboform[®]-Matrix gestärkt werden und nach der Pyrolyse bei 1200°C wurden wesentlich höhere Leitwerte erreicht. Ursache für die Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit von kohlenstofffaserverstärktem Arboform[®] ist die Ausrichtung der Fasern beim Einfließen von Arboform[®] in die Spritzgussform (siehe REM-Aufnahmen Abbildung 4.17).

Tabelle 4.3: Elektrische Leitfähigkeit von pyrolysiertem Arboform[®] bestimmt mit Vierspitzenmessung.

Probe	Pyrolysetemperatur	elektrische Leitfähigkeit [S/cm]
F45	600°C	0,49
F45	1000°C	7,5
F45	1200°C	0,0053
F45+CF	1200°C	164 (entlang Faserrichtung)
F45+CF	1200°C	44,6 (quer zur Faserrichtung)

4.1.6 Elektronenenergieverlustspektroskopie an Biopolymeren

Messungen mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) wurden ergänzend durchgeführt, um weitere Informationen über die Struktur der untersuchten Materialien zu erhalten. Hierbei ist insbesondere eine Unterscheidung der sp^2 - und sp^3 -Hybridisierungen des Kohlenstoffs möglich, da das π -Plasmon bei Verlustenergien um 6 eV einer graphitartigen Struktur zugeordnet werden kann, welches bei sp^3 -Strukturen hingegen nicht auftritt. Untersuchungen dieser Art werden insbesondere bei diamantähnlichen Kohlenstoffen (DLC) durchgeführt, da hierbei das Mischungsverhältnis der sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Phase bestimmt werden kann, welches zudem mit der Dichte des Materials korreliert [133].

Untersuchungen mit EELS an Cellulose wurden ebenfalls durchgeführt, um einen pyrolysebedingten Anstieg des graphitartigen Anteils zu bestimmen [134]. In dieser Arbeit wurde aus dem gleichen

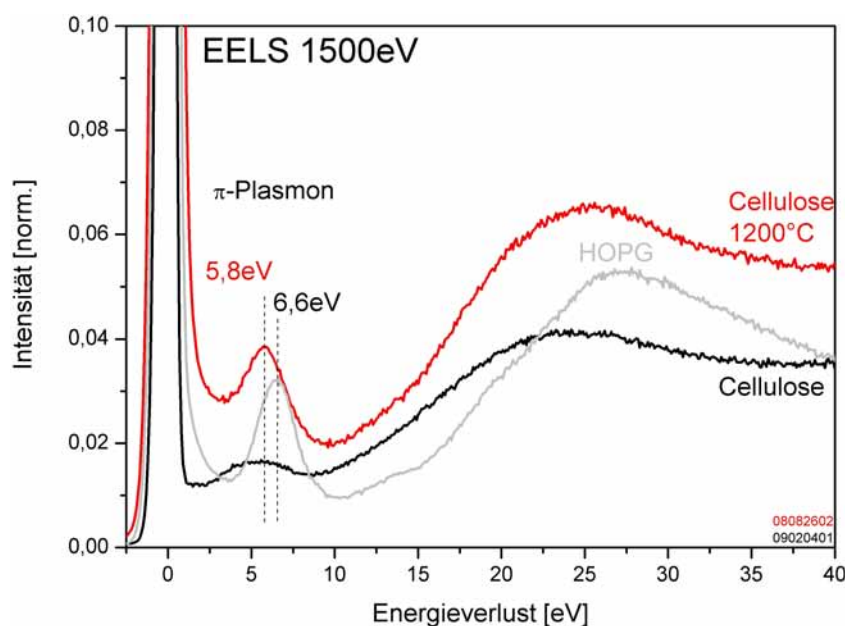


Abbildung 4.18: EELS-Spektren von Cellulose und bei 1200°C pyrolysierte Cellulose. Als Referenzmaterial diente HOPG. Durch höhere π -Plasmonenintensität (Energieverlust um 6 eV) kann gezeigt werden, dass nach der Pyrolyse eine graphitähnliche Struktur aus der Cellulose entstanden ist.

Grund EELS an den untersuchten Biopolymeren durchgeführt. In Abbildung 4.18, 4.19 und 4.20 sind die EELS-Spektren von Cellulose, Lignin, Arboform[®], Arboform[®] mit Kohlenstoffasern sowie deren Pyrolyseprodukte dargestellt.

Vergleicht man die nach der Pyrolyse entstandenen bzw. gestiegenen Verluststrukturen, welche dem π -Plasmon von HOPG bei 6,6 eV entsprechen, so erkennt man, dass die Intensitätssteigerung dieser Struktur bei pyrolysierte Cellulose bei weitem höher ist als bei pyrolysiertem Lignin. Die Verluststruktur von pyrolysiertem Lignin im Vergleich zu pyrolysierte Cellulose ist hingegen mit einer energetischen Lage von 6,1 eV um 0,3 eV näher an das π -Plasmon von HOPG herangerückt. Ein direkter Quervergleich zwischen pyrolysierte Cellulose und pyrolysiertem Lignin ist deshalb nur bedingt möglich. Die Ursache der energetischen Lage der Plasmonenstrukturen ist über die Ladungsträgerdichte bestimmt, wobei geringere Energien unter der Annahme vergleichbarer effektiver Massen der Elektronen auf geringere Ladungsträgerdichten hindeutet. Inwieweit die unterschiedlichen Intensitätssteigerungen der Plasmonenpeaks von zwei Materialien ähnlicher chemischer Zusammensetzungen erklärt werden können, sollte durch weitere Messungen an bekannten Strukturen und Berechnungen mit dielektrischer Theorie verifiziert werden.

4.1.7 Untersuchung der chemischen Beständigkeit gegen Methanol

Da die Pyrolyseprodukte von Arboform[®] bestehend aus Ligninen, Cellulose und weiteren Zusätzen als Bipolarplattenmaterial in der Direktmethanolbrennstoffzelle verwendet werden sollen, wurde die chemische Beständigkeit gegen Methanol geprüft. Hierzu wurden pyrolysierte Cellulose und pyrolysiertes Lignin im Vakuum Methanol ausgesetzt und die XPS-Spektren vor und nach der Behandlung miteinander verglichen (siehe Abbildung 4.21).

Die Tatsache, dass Methanol ein Sauerstoff-Kohlenstoff-Verhältnis von 1:1 hat, welches von 1200°C pyrolysiertem Lignin (O[at%] : C[at%] = 0,034) und 1200°C pyrolysierte Cellulose (O[at%] : C[at%] = 0,071) stark abweicht, würde bei einer Adsorption und/oder einer Reaktion von Methanol an den untersuchten Oberflächen zu einem Anstieg im O1s-Peak sowie Veränderungen in der Valenzbandstruktur nach Methanolangebot führen. Die Differenzspektren zeigen keine Veränderungen im Rahmen der Messgenauigkeit. Die Messgenauigkeit abgeschätzt für Sauerstoff auf Polyethylen unter dem hier verwendeten Emissionswinkel von 53° zur Normalen beträgt etwa 0,04 Monolagen. Somit ist die Nachweisempfindlichkeit von

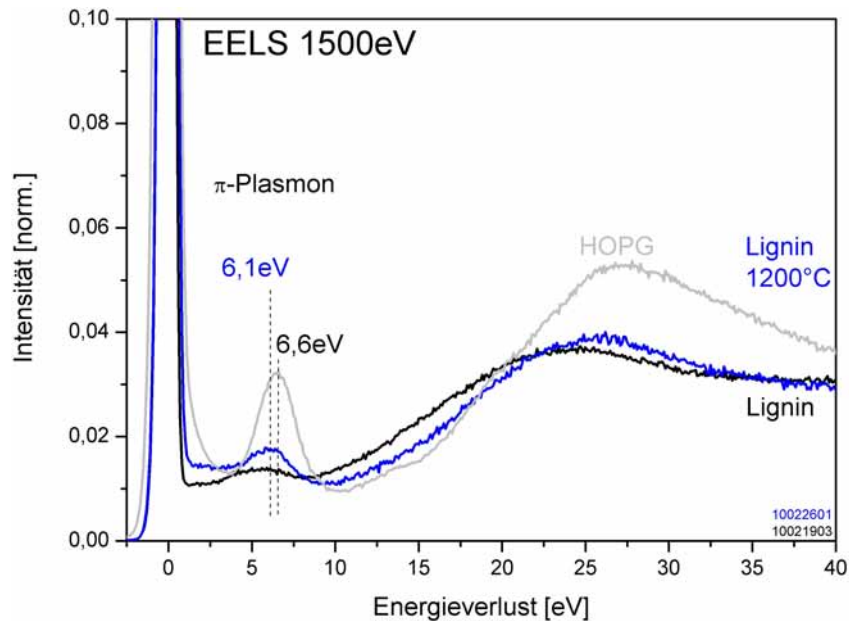


Abbildung 4.19: EELS-Spektren von Lignin und dessen Pyrolyseprodukt. Als Referenzmaterial diente HOPG. Durch höhere π -Plasmonenintensität (Energieverlust um 6 eV) kann gezeigt werden, dass nach der Pyrolyse eine graphitähnlichere Struktur in Lignin entstanden ist. Die Energieverluststruktur hat eine geringere Intensität und liegt mit 6,1 eV im Vergleich zu 5,8 eV bei Cellulose näher an dem π -Plasmon von HOPG bei 6,6 eV.

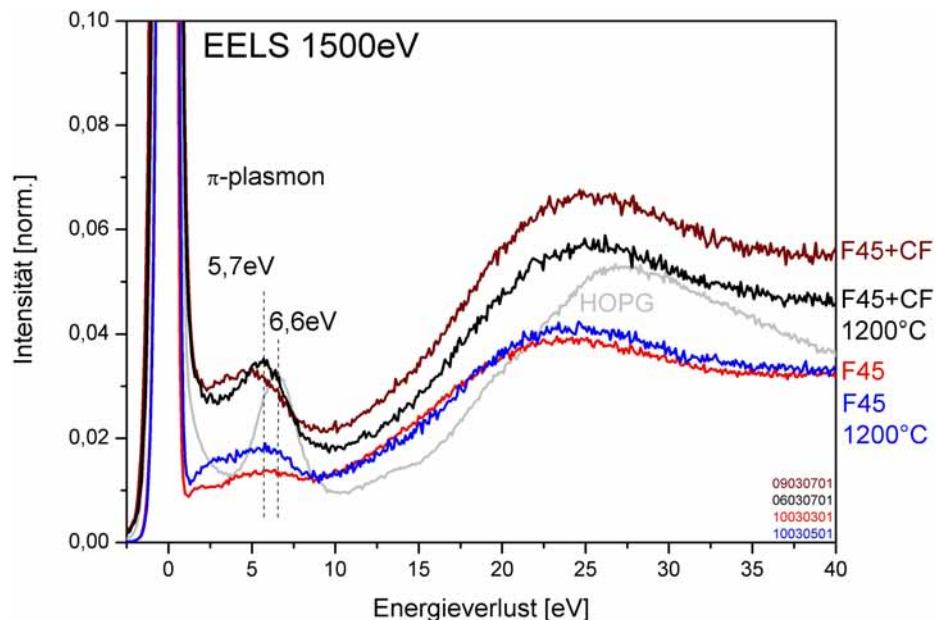


Abbildung 4.20: EELS-Spektren von Arboform[®] ohne und mit Kohlenstofffaserzusätzen sowie deren Pyrolyseprodukte. Als Referenzmaterial diente HOPG. Durch höhere π -Plasmonenintensität (Energieverlust um 6 eV) kann gezeigt werden, dass nach der Pyrolyse eine graphitähnlichere Struktur in den Biopolymeren entstanden ist.

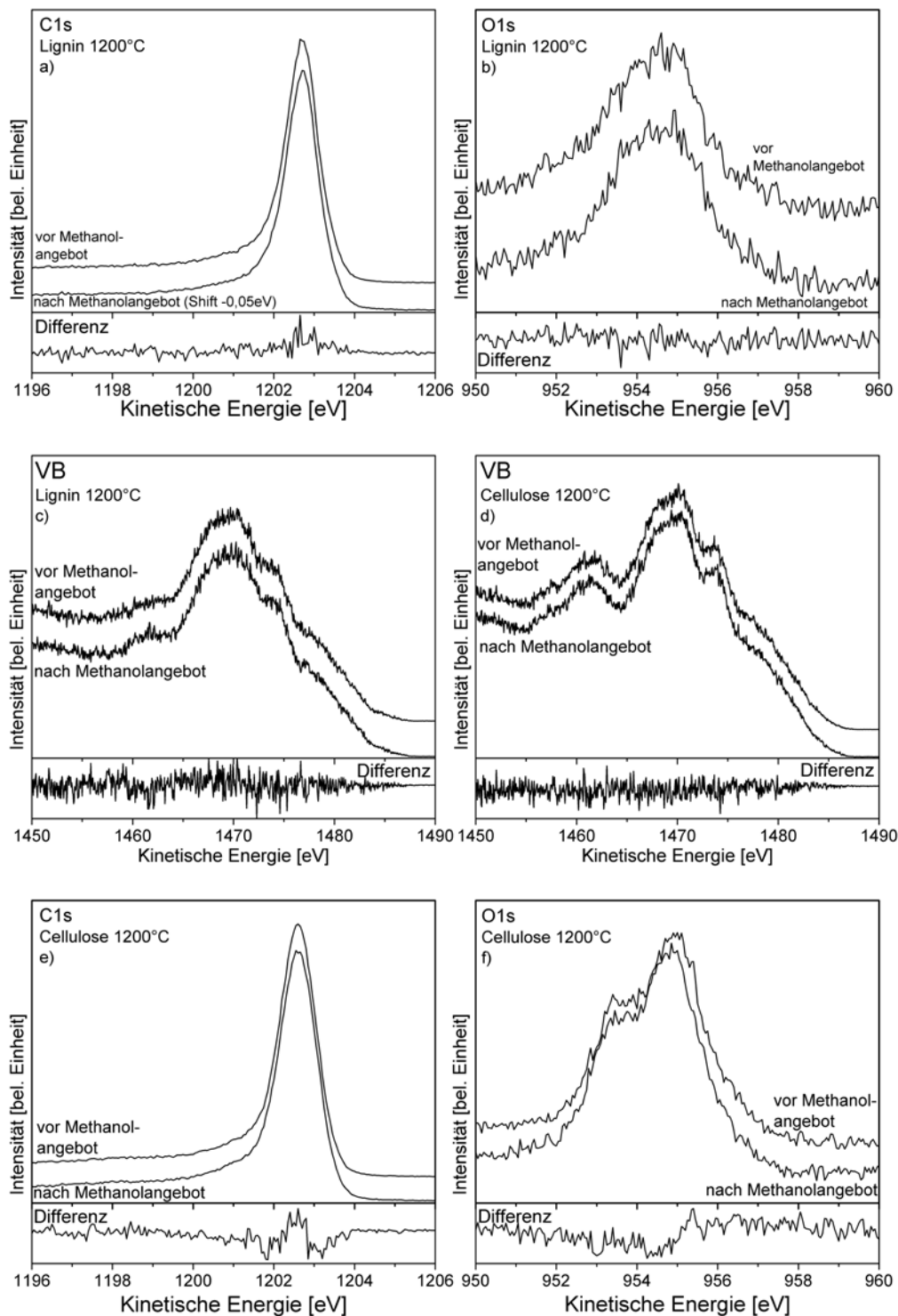


Abbildung 4.21: C1s-, O1s- und VB-Spektren gemessen mit XPS vor und nach Methanolangebot von pyrolysiertem Lignin (a), (b) und (c) und pyrolysierte Cellulose (d), (e) und (f). Eine chemische Reaktion vom Methanol mit den Pyrolyseprodukten von Cellulose und Lignin findet im Rahmen der Messgenauigkeit (0,1 ML Methanol auf Kohlenstoff messbar) nicht statt.

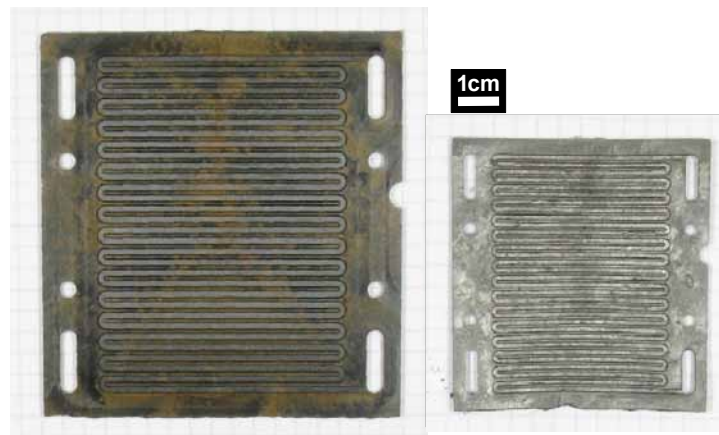


Abbildung 4.22: Abbildung einer Bipolarplatte vor (links) und nach Pyrolyse (rechts). Blasenbildung, inhomogener Verzug sowie Bruch der Proben wurde durch eine Optimierung des Pyrolyseprozesses auf ein vertretbares Maß reduziert.

Methanol auf sauerstoffarmen, kohlenstoffbasierten Materialien aufgrund des O/C-Verhältnisses um etwa Faktor zwei geringer, aber ausreichend hoch, um oberflächennahe Reaktionen untersuchen zu können. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass keine chemische Reaktion mit der Oberfläche der Pyrolyseprodukte von Cellulose und Lignin mit Methanol stattfindet. Eine Adsorption von Methanol auf pyrolysierte Cellulose und pyrolysiertem Lignin kann nicht ausgeschlossen werden, da Methanol im UHV desorbiert. Hier sei angemerkt, dass eine Adsorption von Methanol auf dem Bipolarplattenmaterial keine offensichtlichen Nachteile für die Brennstoffzelle hätte. Pyrolysierte Cellulose und pyrolysiertes Lignin sind unter den gemessenen Bedingungen chemisch inert gegen Methanol und erfüllen somit ein wesentliches Anforderungskriterium für die Nutzung als Grundmaterial einer Bipolarplatte in der Direkt-methanolbrennstoffzelle.

4.1.8 Technische Realisierung der holzbasierten Bipolarplatte

Der Prozess zur Erstellung einer holzbasierten Bipolarplatte aus Arboform® wurde von den Projektpartnern am Fraunhofer ICT Pfinztal entwickelt und optimiert. Hierzu wurde ein Spritzgusswerkzeug angefertigt, um das Arboform® in die Bipolarplattengeometrie zu pressen. Der erstellte Spritzgusskörper wurde anschließend in einem Ofen mit mehreren Temperaturschritten pyrolysiert. Hauptprobleme während der Pyrolyse sind Blasenbildung, inhomogener Verzug und teilweise auch Bruch der Proben. Trotz Optimierung des Pyrolyseprozesses war die Ausfallquote an Bipolarplatten hoch. Dennoch ist es den Wissenschaftlern gelungen, mehrere bis 1000°C pyrolysierte Bipolarplatten aus Arboform® zu erstellen und auf deren Tauglichkeit zu testen (siehe Abbildung 4.22). Hierbei weicht die Geometrie der Platten nur geringfügig von der gewünschten Form ab. Defekte wie Bruch, Blasenbildung, Verformung und Risse konnten auf ein erträgliches Maß reduziert werden. Die Porosität und Dichte wurden ermittelt und eine um Faktor 1,8 bis 2 leichtere Platte im Vergleich zu gleichgroßen Graphitplatten erreicht. Die Gasdurchlässigkeit wurde mit Helium und Luft geprüft und festgestellt, dass die Leckrate wesentlich geringer als gefordert ist. Die gemessene elektrische Leitfähigkeit von 9,5 S/cm entspricht der Spezifikation [99]. Verunreinigungen von Calcium und Natrium wurden gemessen, worauf später noch im Detail eingegangen wird. Die mechanischen Eigenschaften und die Rauheit erfüllten ebenfalls die Spezifikationen. Ein Funktionstest der Bipolarplatte in der Brennstoffzelle wurde vom Projektpartner SFC Smart Fuel Cells AG durchgeführt. Die Tests belegen, dass eine Strom-Spannungs-Kennlinie gemessen werden kann, und somit die holzbasierte Bipolarplatte funktioniert. Hierbei wurde allerdings ein Abfall des Spannungsniveaus beobachtet, was auf das Auslösen von Materialien aus der Bipolarplatte hinweist. Dies könnte durch die gemessenen Verunreinigungen wie beispielsweise Natrium verursacht werden, was zudem als Katalysatorgift bekannt ist. Hierbei könnte ein Reinigungsschritt Abhilfe leisten.

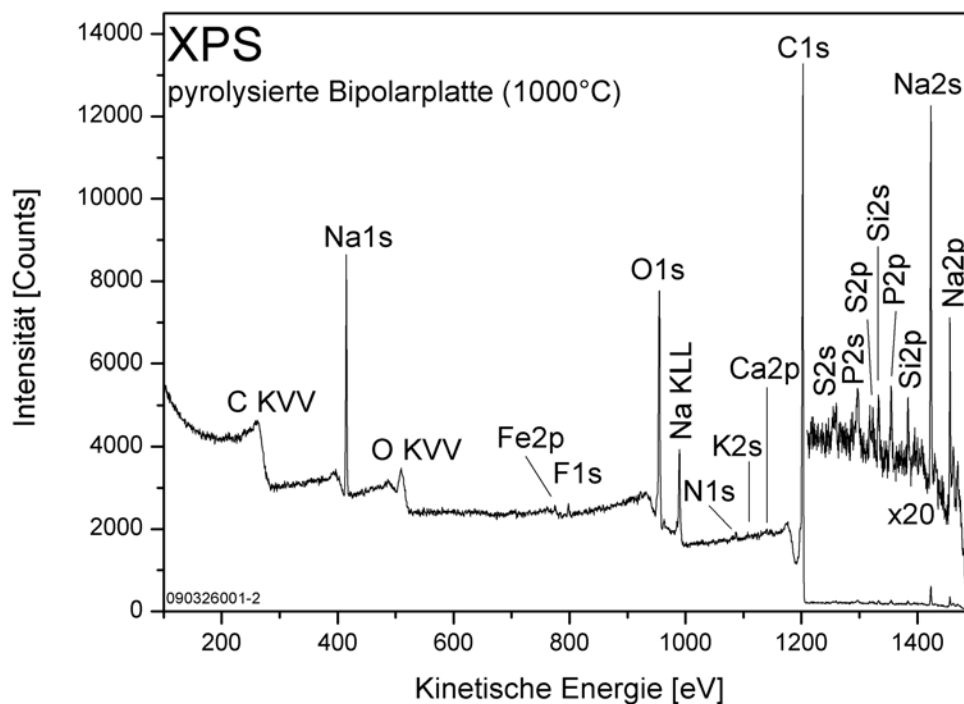


Abbildung 4.23: XPS-Übersichtsspektrum einer Bipolarplatte. Sauerstoff desorbiert im Pyrolyseprozess. Eine Graphitisierung findet statt, ist aber noch nicht abgeschlossen, da noch immer ein wesentlicher Anteil an Sauerstoff vorhanden ist. Verunreinigungen von Natrium wurden bei mehreren Proben gemessen. Ursache dafür sind vermutlich geringe Anteile dieser Verunreinigungen vor der Pyrolyse, die sich während der Pyrolyse anreichern.

4.1.9 Chemische Zusammensetzung der Bipolarplatte

Die chemische Zusammensetzung der Bipolarplatte wurde mit XPS untersucht. Hierbei stellte sich die Frage, inwieweit eine Graphitisierung des Arboform[®] stattgefunden hat und ob Verunreinigungen aufgetreten sind. Das Übersichtsspektrum der Bipolarplatte ist in Abbildung 4.23 dargestellt.

Die Bipolarplatte enthält nach Bestimmung mit XPS 70,6% Kohlenstoff, 21,8% Sauerstoff, 4,6% Natrium, 1,1% Silizium, 0,8% Phosphor und Restbestandteile von Calcium, Stickstoff, Kalium, Eisen, Schwefel und Fluor. Wasserstoff kann messbedingt mit XPS nicht detektiert werden. In der Papierindustrie wird Cellulose mit Hilfe von Natriumhydroxid von den Ligninen getrennt. Da Arboform[®] zu großen Anteilen aus Ligninen, also aus den „Abfallprodukten“ der Papierindustrie, besteht, kommt es vermutlich durch den Trennvorgang auch zum Eintrag von geringen Mengen an Verunreinigungen in das Arboform[®]. Diese Verunreinigungen reichern sich dann im Pyrolyseprozess im Material an, da hauptsächlich Wasser, Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffoxide desorbieren. Um diese These zu bekräftigen, wurde das kostengünstigere Lignin (Sigma Aldrich, alkali niedriger Sulfon-Gehalt) mit XPS untersucht und es hat sich gezeigt, dass Natrium und Schwefel als Verunreinigungen auftraten. Zusätzliche Verunreinigungen beispielsweise durch Prozessgase oder Desorption von der Ofenwand sind auch möglich. Insbesondere unter dem Aspekt, dass eine großtechnische Produktion dieser Platten angestrebt werden sollte, erscheint es nicht zweckmäßig, kostenintensive Aufreinigungen der Ausgangsmaterialien vorzunehmen. Somit sind Reinigungsschritte nach Erstellung der Bipolarplatte unausweichlich. Durch die Charakterisierung der Art der Verunreinigungen ist es nun möglich, die Reinigungsprozedur festzulegen und zu optimieren. Da es sich hauptsächlich um Metallverunreinigungen handelt, sollten Spülschritte mit Wasser oder auch Alkoholen bei leicht erhöhten Temperaturen getestet werden.

4.2 Spektroskopie an nanokristallinen Diamantschichten

Neben den natürlich vorkommenden Polymeren und Polymergemischen wurden verschiedene mit Plasma-CVD-Verfahren hergestellte nanokristalline Diamantschichten (NCD) sowie wasserstoffhaltiges DLC untersucht.

4.2.1 Thermisch induzierte Oberflächenveränderungen von NCD

Effekte wie die negative Elektronenaffinität (NEA) von Diamant sind auf wasserstoffpassivierten Oberflächen messbar [135, 136]. Die hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) bietet die Möglichkeit, sehr oberflächensensitiv die dipolaktiven C-H_x Schwingungsmoden ν C-H_x (Stretschwingung) und δ C-H_x (Biegeschwingung) zu messen. Zusätzlich ist es mit HREELS möglich, die Korngröße der Kristallite durch Vergleich der Intensitäten vom ersten Mehrfachverlustpeak des optischen Phonons (ν C-C) vom Diamant (1. ML) und δ C-H_x abzuschätzen [137]. Die Verluststrukturen sind charakteristisch für die jeweiligen polykristallinen Diamantschichten und können somit als „Fingerprints“ angesehen werden. Wie auch bei den Biopolymeren wurden nanokristalline Diamantschichten nach verschiedenen Heizschritten untersucht, um insbesondere Aussagen über Temperaturstabilität bzw. thermisch hervorgerufene Veränderungen der funktionellen Gruppen an der Oberfläche treffen zu können. Hierbei konnte auf frühere Messungen der eigenen Arbeitsgruppe durchgeföhrt von Dr. Maxim Eremtchenko und Jens Uhlig zurückgegriffen werden. In Abbildung 4.24 sind die HREELS-Übersichtsspektren von nanokristallinem Diamant nach mehreren Heizschritten sowie anschließendem Wasserstoffangebot dargestellt.

Bei der unbehandelten Probe sieht man eine breite Struktur bei 160 meV (typischerweise ν C-H_x, aber hier auch andere Verluste überlagert) und eine δ C-H_x Struktur (362 meV). Nach einer Heizprozedur bei 350°C für 90 Stunden wurde erneut gemessen. Die für NCD typischen Mehrfachverluste (1. MV bei 300 meV, 2. MV bei 450 meV, 3. MV bei 595 meV) sowie der Verlustpeak durch die Kombination von δ C-H_x + ν C-H_x (510 meV) bilden eine für NCD typische Struktur aus. Es hat sich gezeigt, dass die „wie eingebaute“ Probe auf der Oberfläche kontaminiert ist. Dies konnte auch durch später wiederholte Messungen bestätigt werden. Das Heizen auf 350°C genügt, um diese Verunreinigungen zu beseitigen und eine saubere NCD-Oberfläche zu erhalten. Durch den Vergleich der Intensitäten von 1. MV und δ C-H_x konnte die vom Hersteller abgeschätzte Korngröße von 10 nm durch Vergleich der „Fingerprints“ mit Hoffman et al. [137] zusätzlich bestätigt werden. Die sich andeutenden Strukturen bei 100 meV und 210 meV werden in Zusammenhang mit der Oxidation im weiteren Verlauf diskutiert. Nach Heizen auf 950°C für 5 min sieht man stark reduzierte ν C-H_x und δ C-H_x Moden sowie eine Struktur bei 90 meV, welche entsprechend der Literatur C=C Bindungen in Kombination mit Oberflächenrekonstruktionen zugeordnet werden kann [137]. Unter der Annahme, dass es durch den Heizprozess zu keinen Orientierungs- oder Texturierungseffekten der C-H Bindungen gekommen ist, was bei nanokristallinem Diamant auch nicht zu erwarten ist, kann man schlussfolgern, dass der Wasserstoffanteil an der Oberfläche durch das Heizen stark reduziert wurde. Hierbei liegt das Peakmaximum des ν C-H_x bei leicht höheren Energieverlusten. Weiteres Heizen auf 1050°C für 5 min hat zur Folge, dass der ν C-H_x Peak komplett verschwindet. Das deutet darauf hin, dass eine vollständige Desorption des Wasserstoffs von der Oberfläche stattfindet. Es findet eine Graphitisierung statt, die bei längerem Heizen auch zusätzlich eine stärkere Dämpfung der ν C-C Mode hervorrufen würde [139]. Durch anschließendes Angebot von 10 L reaktiven Wasserstoff konnte die Oberfläche wieder mit Wasserstoff reagieren, was an der wieder entstandenen ν C-H_x Mode in Abbildung 4.24e) zu erkennen ist.

Die Messungen zeigen, dass die energetische Lage sowie die Halbwertsbreite der ν C-H_x Mode sich durchaus leicht ändert. Eine Fitprozedur dieses ν C-H_x Peaks wurde durchgeföhrt, um die einzelnen Komponenten aufzuzeigen. Hierbei konnte ebenfalls auf Referenzmessungen der eigenen Arbeitsgruppe zurückgegriffen werden. Die Fits der ν C-H_x Peaks sind in Abbildung 4.25 gezeigt.

Entsprechend der Peakverläufe wurde mit drei Strukturen gefittet, was schon von anderen Gruppen in ähnlicher Weise gemessen [140] und gefittet wurde [137]. Aizawa et al. machten HREELS-Messungen auf Diamant (111) und (100) Oberflächen [141]. Sie fanden heraus, dass es zwei ν C-H_x Moden des Diamants bei 352 meV für C(111) und 363 meV für C(100) gibt. Durch zusätzlich Messungen in nicht-spiegelnder Geometrie von C(111) hat sich gezeigt, dass die ν C-H_x Mode in zwei Strukturen aufspaltet, worauf Aizawa et al. geschlussfolgert haben, dass die Struktur bei 352 meV der ν C-H₃ und der Peak bei 363 meV der

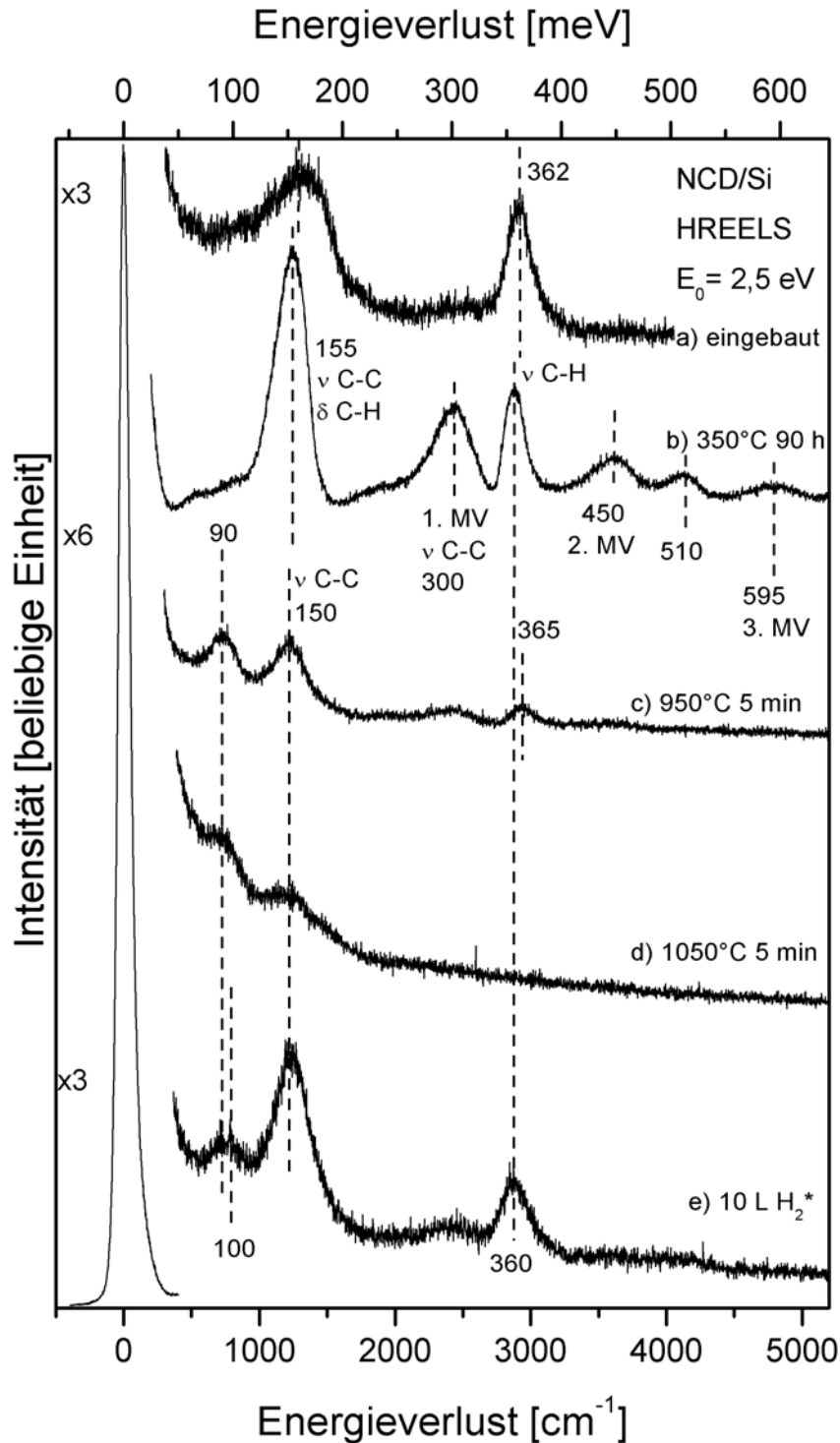


Abbildung 4.24: HREELS-Spektren von NCD nach aufeinander folgenden Heizschritten (a) wie eingebaut, (b) 90 h bei 350°C, (c) 5 min bei 950°C, (d) 5 min bei 1050°C und anschließendem Angebot von angeregten Wasserstoff (e) 10 L H_2^* . Für Details siehe Text. Peakpositionen in meV angegeben [138].

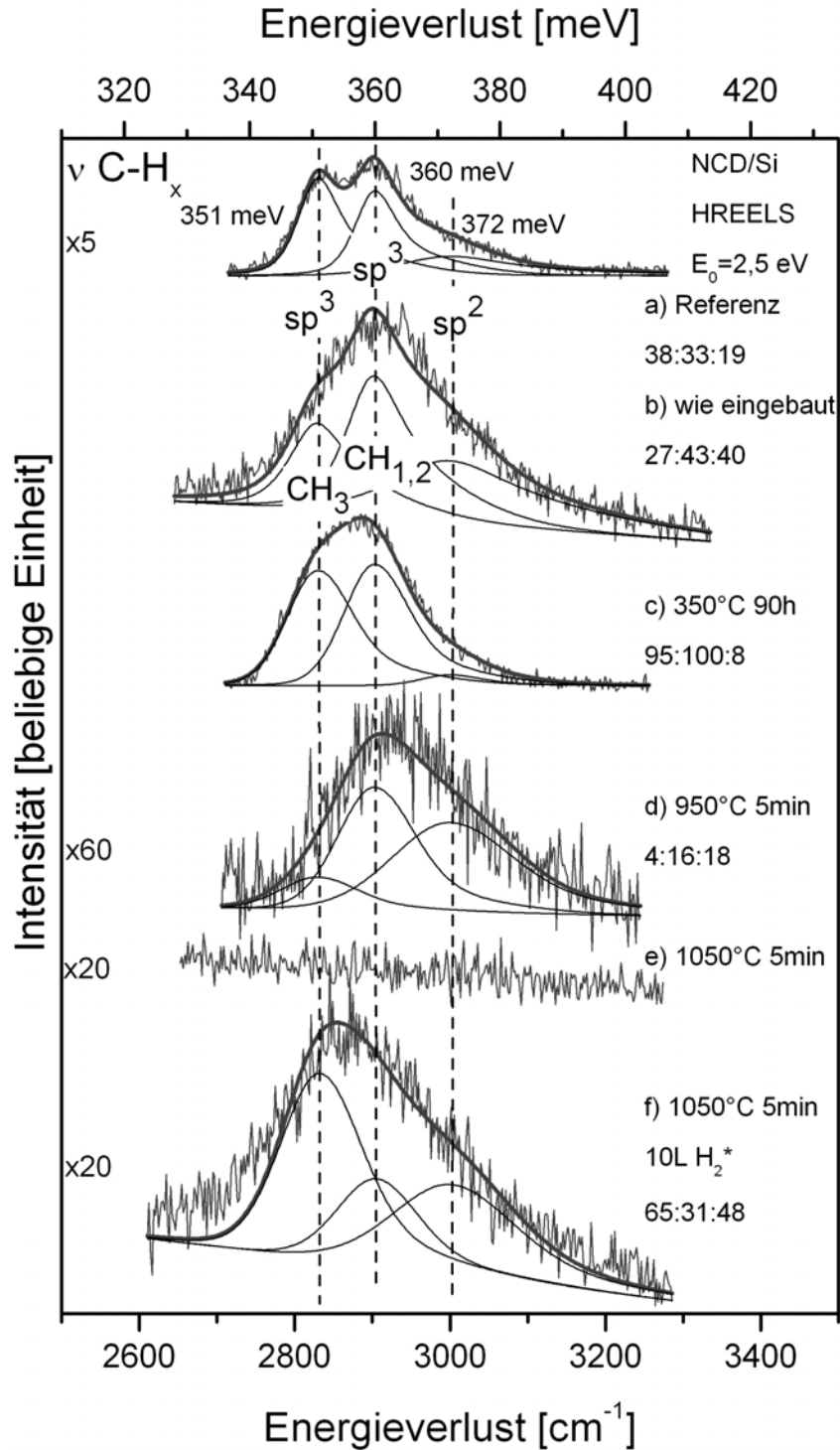


Abbildung 4.25: Fits der $\nu\text{C-H}_x$ Moden von NCD nach aufeinander folgenden Heizschritten (a) Referenzmessung, (b) wie eingebaut, (c) 90 h 350°C, (d) 5 min 950°C, (e) 5 min 1050°C und anschließendem Angebot von angeregtem Wasserstoff (f) 10 L H₂*. Drei Strukturen konnten gefittet werden, die graphitartigen (372 meV) und diamantartigen (CH₃ bei 351 meV und CH_{1,2} bei 360 meV) C-H_x Schwingungsmoden zugeordnet werden können [138].

$\nu\text{CH}_{1,2}$ Mode zugeordnet werden kann. Des Weiteren ist bekannt, dass die Mode bei ≈ 375 meV graphitischen $\nu\text{C-H}_x$ Moden zugeordnet werden kann [142, 137]. In dieser Arbeit wurden die drei Strukturen im $\nu\text{C-H}_x$ gefittet: die graphitische CH_x Schwingungsmoden bei 372 meV, diamantartiges $\nu\text{C-H}_{1,2}$ bei 360 meV und diamantartiges $\nu\text{C-H}_3$ bei 351 meV. Im Vergleich zu den HREELS-Fits wurden auch die C1s-Peaks gefittet (siehe Abbildung 4.26). Hierzu wurde mit einem Peakshift von $0,9 (\pm 0,1)$ eV zwischen graphitischem und dem in der Bindungsenergie höher liegendem, diamantartigen Kohlenstoff gefittet. Auf eine Unterscheidung von $-\text{C}-\underline{\text{C}}-\text{C}-$ und $-\text{C}-\underline{\text{C}}-\text{H}$ wurde verzichtet, da diese Strukturen nur eine energetische Verschiebung von 0,2 eV aufweisen, welche mit dem verwendeten experimentellen Aufbau nicht aufgelöst werden kann. Durch die Kombination der HREELS- und XPS-Spektren ist es nun möglich, die funktionellen Gruppen an der Oberfläche zu bestimmen und dadurch Aussagen über die thermisch induzierten Veränderungen der NCD-Oberflächen zu treffen. Die sich unter anderem daraus ergebenden Sauerstoff-Kohlenstoff-Verhältnisse sowie das Verhältnis von graphitartigen und diamantartigen Kohlenstoffanteilen aus den XPS- und HREELS-Messungen sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

Die unbehandelte NCD-Probe „wie eingebaut“ ist durch graphitartigen Kohlenstoff verunreinigt. Aus den Rumpfniveauspektren O1s und C1s konnte ein Sauerstoffanteil von 4% für eine homogene Mischung abgeschätzt werden. Dies entspricht einer Sauerstoffbedeckung von etwa 0,2 Monolagen. Als Ursache für diese Verunreinigungen kommen unter anderem transportbedingte Verunreinigungen durch Adsorbate in Frage. Eine weitere mögliche Ursache ist durch das Schichtwachstum bedingt, welches entsprechend Michaelson und Hoffman [79] mit einer amorphen und somit auch graphitartigen Kohlenstoffschicht abschließt. Nach einem Heizprozess der Probe auf 350°C für eine längere Zeit konnten die graphitartigen Komponenten weitestgehend desorbiert werden. Sowohl das HREELS-Spektrum als auch das C1s-Rumpfniveau zeigen einen hohen Anteil an diamantartigem Kohlenstoff ($\text{sp}^2/\text{sp}^3 = 0,05$) und auch die typischen „Fingerprints“ des nanokristallinen Diamants konnten gemessen werden (Abbildung 4.24b)). Durch einen weiteren Heizschritt auf 950°C für 5 Minuten wurde Wasserstoff desorbiert (Abbildung 4.24c)). Sowohl im Fit des HREELS-Spektrums als auch im XPS ist der graphitische Anteil im Verhältnis zum diamantartigen Anteil gestiegen. Es kommt zu einer partiellen Graphitisierung der Diamantanokristalle. In guter Übereinstimmung mit der Desorption des Wasserstoffs ist der C1s-Peak um 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien (285,8 eV) verschoben, da sich der diamantartige Anteil nunmehr hauptsächlich aus $-\text{C}-\underline{\text{C}}-\text{C}-$ Bindungen zusammensetzt und die $-\text{C}-\underline{\text{C}}-\text{H}$ Komponente eine um etwa 0,2 eV niedrigere Bindungsenergie aufweist. Nach Heizen der Probe auf 1050°C für 5 Minuten ist der Wasserstoff komplett desorbiert (Abbildung 4.25e)). Die Bestimmung des sp^2/sp^3 -Verhältnisses von 0,35 ist hier nur mit XPS möglich. Ein größerer Anteil der Diamantanokristalle wurde graphitisiert. Eine Graphitisierung von Nanodiamanten wurde schon von Qiao et al. [143] bei einer Temperatur von 1200°C mit HREM beobachtet, wobei durch eine längere Heizzeit von 1 h in Argonatmosphäre die Körner komplett graphitisiert waren. Bei 1100°C wurden hingegen noch stabile Diamantstrukturen im Inneren der Nanodiamanten gemessen. Interessanterweise bilden sich bei höheren Temperaturen ab 1400°C Schalenstrukturen aus den Nanodiamanten [143].

Im C1s-Spektrum der bis 1050°C gemessenen NCD-Probe (siehe Abbildung 4.26d)) ist zusätzlich der sp^3 $-\text{C}-\underline{\text{C}}-\text{C}-$ Peak um 0,2 eV zu niedrigeren Bindungsenergien (285,6 eV) geschoben. Dies kann durch die Erzeugung von Defektzuständen durch die graphitischen Anteile erklärt werden, wodurch die Bandlücke reduziert wird. Es kommt zu einer Ausbildung eines wesentlichen graphitartigen Anteils, welcher bei einer Bindungsenergie von 284,6 eV liegt und die elektronischen Eigenschaften bestimmt [45, 139]. Durch anschließendes Angebot von angeregtem Wasserstoff (10 Langmuir H_2^*) können wieder graphitische und diamantartige νCH_x Schwingungsmoden gemessen werden. Im C1s-Spektrum sinkt der graphitartige Anteil im Vergleich zum vorhergehenden Heizschritt. Hierbei kommt es zu bevorzugtem Wasserstoffätzen und/oder zu Umwandlungsprozessen der graphitartigen Anteile zu diamantartigen Kohlenstoffen durch Bildung von C-H Bindungen. Ein bevorzugtes Wasserstoffätzen der graphitartigen Anteile [144] sowie eine Reaktion mit Oberflächendefekten [145] erscheint hierbei wahrscheinlicher. Der graphitartige Anteil im C1s-Spektrum bleibt bei einer Bindungsenergie von 284,6 eV, während der diamantartige Anteil zu einer niedrigeren Bindungsenergie von 285,4 eV durch die zusätzlichen C-H Anteile durch Dipoleffekte auf der Oberfläche verschoben ist.

Vergleicht man die Verhältnisse von sp^2/sp^3 , welche sich aus den HREELS-Schwingungsmoden und den XPS-Rumpfniveauspektren für NCD nach den verschiedenen Heizschritten ergeben, erkennt man,

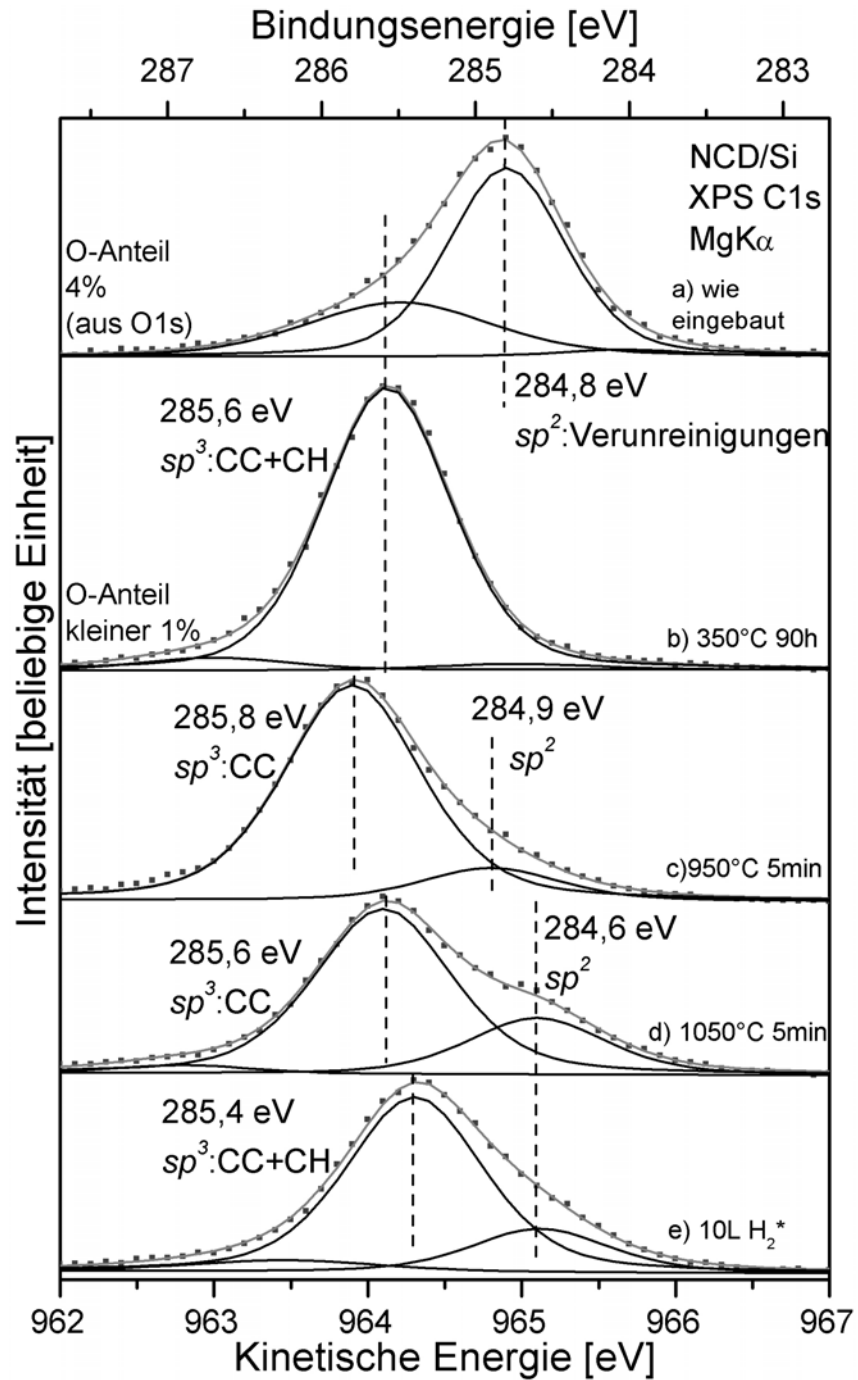


Abbildung 4.26: C1s Spektren von NCD nach aufeinander folgenden Heizschritten (a) wie eingebaut, (b) 90 h 350°C, (c) 5 min 950°C, (d) 5 min 1050°C und anschließendem Angebot von angeregtem Wasserstoff (e) 10 L H $_2^*$ [138].

4.2. SPEKTROSKOPIE AN NANOKRISTALLINEN DIAMANTSCHICHTEN

Tabelle 4.4: Graphitartige und diamantartige Anteile im NCD nach verschiedenen Heizschritten sowie anschließendem Wasserstoffangebot gemessen mit HREELS und XPS sowie dazugehörige O/C-Anteile bestimmt aus den C1s- und O1s-Peaks.

Präparation	sp^2/sp^3 (νCH_x)	sp^2/sp^3 (XPS)	O[at%] : C[at%]
wie eingebaut	0,55	0,45	4,0 : 96,0
350°C 90h	0,05	0,05	1,0 : 99,0
950°C 5min	0,90	0,15	0,0 : 100
1050°C 5min	-	0,35	0,0 : 100
10 LH ₂ *	0,50	0,25	0,0 : 100

dass die Werte für die HREELS-Messungen höher sind. Da die HREELS-Messungen sehr oberflächen-sensitiv sind, mit XPS hingegen die Informationstiefe wenige Nanometer in das Material hineinreicht, bedeutet dies, dass die thermisch induzierte Graphitisierung an der Oberfläche und den Grenzflächen der Diamantanokristalle stattfindet.

4.2.2 Einfluss von Sauerstoff und Wasserstoff auf NCD-Oberflächen

Der Einfluss vom Sauerstoff wird in Abbildung 4.27 gezeigt, wobei auch hier auf Messungen der eigenen Arbeitsgruppe zurückgegriffen werden konnte. Hier wurde eine im Sauerstoffplasma oxidierte Probe (O-NCD) sowie eine anschließend mit Wasserstoffplasma behandelte NCD-Probe (H-NCD) auf 350°C für etwa 15 Stunden geheizt und mit HREELS und XPS charakterisiert. Es hat sich gezeigt, dass der $\nu C-H_x$ Peak von H-NCD und O-NCD zueinander energetisch verschoben ist. Eine durch Sauerstoff begünstigte Graphitisierung an der Oberfläche könnte diesen Effekt erklären, da die graphitartigen $\nu C-H_x$ -Moden bei höheren Energien liegen. Da die FWHM der quasi-elastisch reflektierten Elektronen bei O-NCD größer ist als bei H-NCD, was auf eine geringere Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche hindeutet, scheint es wahrscheinlicher, dass es sich hierbei um einen sauerstoffinduzierten Effekt handelt. Graphitartiger Kohlenstoff an der Oberfläche würde höhere Ladungsträgerkonzentrationen mit geringerer FWHM zur Folge haben. Dennoch ist auch eine sauerstoffbegünstigte Graphitisierung nicht auszuschließen, da Defekte und sonstige Störstellen ebenfalls die FWHM erhöhen können. Sowohl O-NCD als auch H-NCD haben Anteile an C=O Bindungen (siehe Abbildung 4.27, Peak bei etwa 220 meV). Eine komplette Beseitigung von Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen durch ein Angebot von H-Plasma wie bei Osswald et al. [146] gemessen an Nanodiamanten, welche durch Detonationssynthese hergestellt wurden, konnte somit nicht bestätigt werden.

Das Intensitätsverhältnis vom ersten Mehrfachverlustpeak (1. MV) zum $\nu C-H_x$ Peak kann zur Abschätzung der Korngrößen von NCD genutzt werden [137]. Durch Vergleich von 1. MV vom optischen Phonon des Diamants zum $\nu C-H_x$ Peak bei H-NCD und O-NCD kann man erkennen, dass durch einen höheren Anteil an Sauerstoff dieses Verhältnis „gedämpft“ wird (siehe Tabelle 4.5). Wird der Sauerstoffanteil durch eine Heizprozedur gesenkt, steigt dieses Verhältnis wieder.

Bei weiterem Heizen der Proben auf etwa 900°C für 5 min steigt die FWHM der quasi-elastisch reflektierten Elektronen (siehe Abbildung 4.28) und der erste Mehrfachverlustpeak kann nicht mehr gemessen werden. Das deutet darauf hin, dass die geordnete Struktur an der Oberfläche gestört und/oder verändert wurde. Wie schon in den vorigen Abbildungen 4.24 sowie 4.25 gezeigt, desorbiert der Wasserstoff bei höheren Temperaturen um 1000°C. Es kommt zu einer partiellen Graphitisierung der Oberfläche sowie einer Ausbildung von Oberflächenrekonstruktionen. Hierbei ist es schwierig, von einer sp^2 -Phase zu sprechen, da es sich unter anderem um eine Ausbildung von Kohlenstoffdoppelbindungen (C=C) handelt. Da es bei etwa 1000°C zu einer Graphitisierung kommt, zusätzlich eine graphitartige Phase im Vergleich zur diamantartigen Phase mehr Ladungsträger generiert und diese eine geringere FWHM erzeugen, scheinen die Störung der Struktur sowie Erzeugung von Defektstellen die wesentlichen Effekte zu sein, welche die Vergrößerung der FWHM der quasi-elastisch reflektierten Elektronen hervorrufen. Die Oberflächenterminierung der nanokristallinen Diamantschichten hat einen großen Einfluss auf die nach dem Heizprozess erhaltenen Oberflächenrekonstruktionen. Dies erkennt man an den unterschiedlichen Halbwertsbreiten der quasi-elastisch reflektierten Elektronen, welche für die bis 900°C geheizte Probe größer sind. Ober-

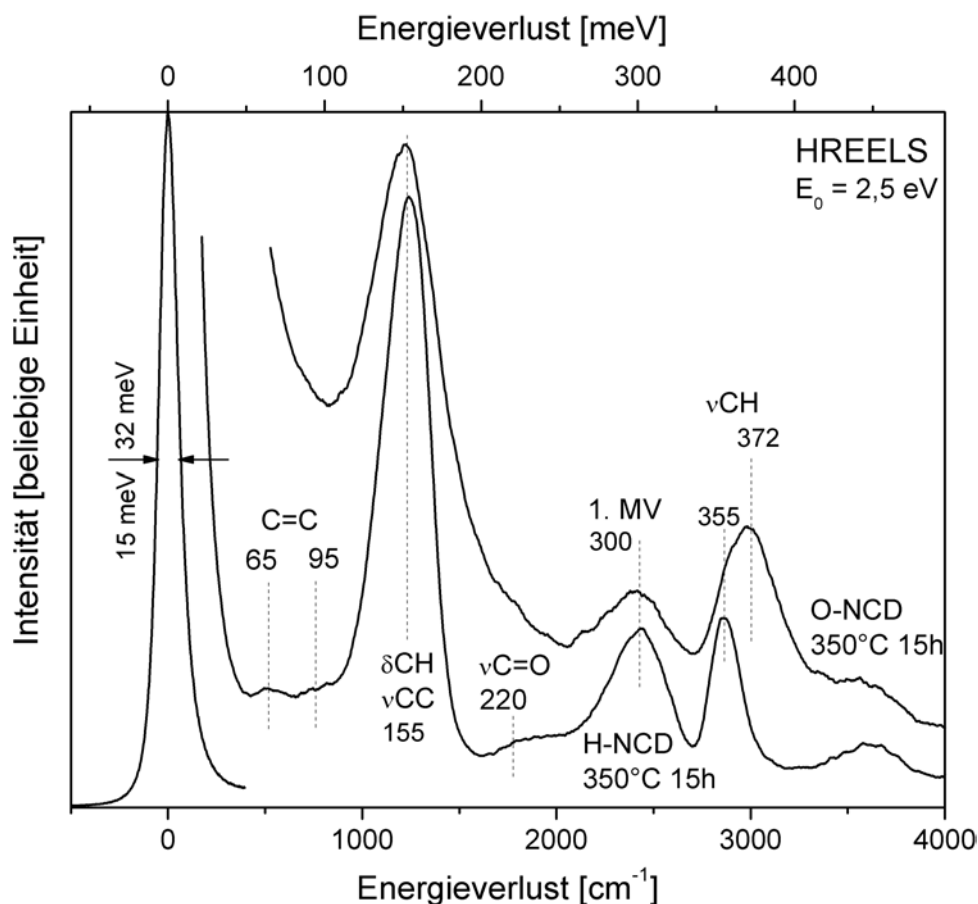


Abbildung 4.27: HREELS-Spektren von O-NCD und H-NCD nach einem Heizschritt bei 350°C für 15 h. Kontaminationen hervorgerufen durch adsorbiertes Wasser und Kohlenwasserstoffe wurden durch den Heizschritt reduziert. Die $\nu\text{C-H}_x$ Peaks von H-NCD und O-NCD sind energetisch verschoben. Die Intensität des ersten Mehrfachverlustpeaks (1. MV) im Verhältnis zum $\nu\text{C-H}_x$ Peak wird durch Anwesenheit von Sauerstoff gedämpft [103].

Tabelle 4.5: Kohlenstoff- und Sauerstoffanteile von im O-Plasma oxidiertem nanokristallinem Diamant (O-NCD) und anschließend mit radikalem Wasserstoff behandelten nanokristallinem Diamant (H-NCD) nach verschiedenen Heizschritten. Bei höherem Sauerstoffanteil sind die Halbwertsbreiten der quasi-elastisch reflektierten Elektronen (gemessen bei $E_0 = 2,5$ eV, Auflösung ≤ 5 meV) größer, was erwartungsgemäß auf eine Ladungsträgerverarmung hinweist. Das Intensitätsverhältnis von $\nu\text{C-H}_x$ zum ersten Mehrfachverlustpeak (1. MV) korreliert ebenfalls mit dem Sauerstoffpeak.

Probe	Präparation	O[at%] : C[at%]	FWHM[meV]	FWHM[cm ⁻¹]	$I_{\nu\text{C-H}_x} / I_{1.MV}$
O-NCD	wie eingebaut	15 : 85,0	42	335	1,80
	350°C 15 min	6,5 : 93,5	42	340	2,45
	350°C 80 min	5 : 95,0	37	295	2,25
	350°C 15 h	3 : 97,0	32	260	2,00
	600°C 5 min	0,3 : 99,7	22	175	1,35
	900°C 5 min	0 : 100	37	300	-
H-NCD	wie eingebaut	1 : 99,0	17	135	0,95
	350°C 15 h	0,5 : 99,5	15	120	0,70
	650°C 5 min	0 : 100	17	135	0,70
	900°C 5 min	0 : 100	24	190	-

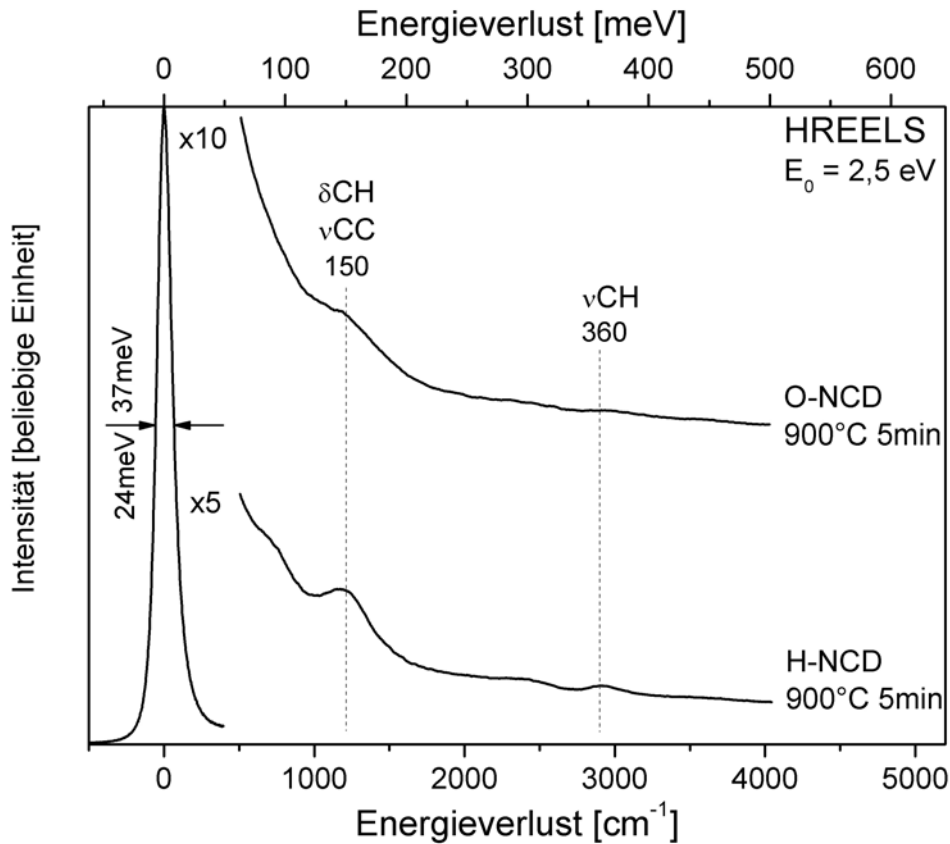


Abbildung 4.28: HREELS-Spektren von O-NCD und H-NCD nach einem Heizzschritt bei 900°C für 5 min. Wasserstoff desorbiert, eine Graphitisierung findet statt. Die signifikant höhere FWHM der quasi-elastisch reflektierten Elektronen von O-NCD im Vergleich zu H-NCD zeigt, dass die durch Heizen bei 900°C erreichten Oberflächenrekonstruktionen von den vorausgehenden Oberflächenbedeckungen abhängen [103].

flächenrekonstruktionen werden unter anderem durch Heizprozesse wie diesem erzeugt, um anschließend eine Funktionalisierung mit verschiedenen Molekülen zu erreichen. Hierbei wäre der Vergleich von anfänglich sauerstoffterminierten mit wasserstoffterminierten Oberflächen nach erfolgter Funktionalisierung für weitere Untersuchungen interessant.

4.2.3 Oxidation von nanokristallinen Diamantschichten

Neben den wasserstoffpassivierten, nanokristallinen Diamantschichten ist es wichtig, auch Aussagen über die Oxidation dieser Oberflächen zu treffen. Im Rahmen der Arbeit wurden nanokristalline Diamantschichten untersucht, welche auf unterschiedliche Weisen von Projektpartnern der Firma Rho Best Coating GmbH Innsbruck (Österreich) sowie Forschungseinrichtungen aus Villeneuve d'Ascq (Frankreich) oxidiert und anschließend bereitgestellt wurden. Die Messungen sind in den folgenden Abbildungen 4.29, 4.30, 4.31 und 4.32 dargestellt. Trotz vergleichbaren Sauerstoffanteilen wie bei O-NCD (siehe Tabelle 4.6) konnten geringere Halbwertsbreiten der quasi-elastisch reflektierten Elektronen erreicht werden, was die Aufschlüsselung in mehrere Komponenten ermöglicht.

Die Halbwertsbreiten der quasi-elastisch gestreuten Elektronen ist abhängig von der Anzahl an freien Ladungsträgern [147]. Bei hohen Ladungsträgerdichten ($n \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) wie bei Metallen oder auch Graphit werden niedrige Halbwertsbreiten erreicht, welche im Wesentlichen von der Auflösung des Spektrometers bestimmt werden. Für Halbleitermaterialien mit entsprechend geringerer Anzahl an freien Ladungsträgern ($n \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) ist die Halbwertsbreite größer und die spektrometerbedingte Verbreiterung der Halbwertsbreiten ist gering. Bei Diamant handelt es sich um einen Isolator. Allerdings kommt es durch ei-

ne Wasserstoffpassivierungsschicht zur negativen Elektronenaffinität. Es werden Elektronen an Adsorbate abgegeben und an der Oberfläche kommt es zu einer Löcherakkumulation. Das gilt auch für NCD. Für NCD wie gewachsen und wie eingebaut ergibt sich eine Halbwertsbreite von 12,5 meV. Durch Desorption von sauerstoffhaltigen Adsorbaten bei 350°C wurde die Anzahl der freien Ladungsträger an der Oberfläche erhöht, was durch die Verringerung der Halbwertsbreite der quasi-elastisch gestreuten Elektronen auf 9,5 meV gezeigt werden konnte. Durch Oxidation von NCD wird die Wasserstoffpassivierungsschicht teilweise durch Oxide ersetzt. Dadurch wird eine positive Elektronenaffinität erreicht und die Anzahl der freien Ladungsträger reduziert. Dies ist unter anderem an dem starken Anstieg der Halbwertsbreiten auf bis zu 19 meV in Tabelle 4.6 zu erkennen. Anzumerken ist, dass bei der fluorkontaminierten Schicht NCD UV/Ozon eine geringere Halbwertsbreite von 8,5 meV gemessen wurde. Hierbei könnten durch Störstellen zusätzliche freie Ladungsträger im NCD entstanden sein.

Die C1s-Rumpfniveaus wurden durch mehrere funktionelle Gruppen gefittet. Hierbei weist die sp^3 -Gruppe eine um 0,9 eV höhere Bindungsenergie im Vergleich zu dem sp^2 -Anteil auf. Die $-C-C-O-$ Gruppe wurde um 1,5 eV und die $-O-C-O-/C=O$ wurde um 3,1 eV zu höheren Bindungsenergien im Vergleich zur entsprechenden $-C-C-C-/C-C-C-$ Gruppen geschoben. Die Halbwertsbreiten sowie die Gauss-Lorentz-Verhältnisse wurden für alle Peaks in einem Fit auf einen Wert angepasst.

Anzumerken ist an dieser Stelle, dass die Bindungsenergien des C1s-Peaks bei 284,2 eV und 284,3 eV liegen. Die Bindungsenergien des C1s-Peaks für Graphit und Kohlenstoffverunreinigungen liegen hingegen bei 284,8 eV und 285 eV. Somit liegen die Bindungsenergien im Vergleich dazu bei relativ niedrigen Energien. Dieses Phänomen kann zur Zeit noch nicht erklärt werden, allerdings haben mehrere andere Gruppen mit aktuellen Messungen ebenfalls die Lage bei diesen Bindungsenergien bestätigt [148, 149, 150]. Oberflächendefekte haben einen großen Einfluss auf das Fermi-niveau an der Oberfläche von nanokristallinem Diamant und beeinflussen somit die Bindungsenergien des C1s-Peaks [151]. Durch Oxidation sowie einen Heizprozess bei 1150°C wurde eine Verschiebung des C1s-Peaks zu höheren Bindungsenergien bei polykristallinem Diamant gemessen [151] - ein Effekt der auch in dieser Arbeit bestätigt wurde. Aufgrund der negativen Elektronenaffinität von wasserstoffpassiviertem Diamant kommt es zu starken Aufwärtssbandverbiegungseffekten, die mit den relativ niedrigen Bindungsenergien in Verbindung stehen könnten. Phänomene in diesen Zusammenhang wie beispielsweise die Messungen der Austrittsarbeit sind noch immer ein aktuelles Forschungsthema [38].

Tabelle 4.6: Kohlenstoff- und Sauerstoffanteile sowie Halbwertsbreiten der quasi-elastisch reflektierten Elektronen im HREELS bei unterschiedlich oxidierten nanokristallinen Diamantschichten.

Probe	O[at%] : C[at%]	FWHM[cm ⁻¹]	FWHM[meV]
NCD wie gewachsen wie eingebaut	4,0 : 96,0	100	12,5
NCD wie gewachsen 350°C 3 h 30 min	2,5 : 97,5	75	9,5
NCD 600°C in Luft oxidiert	11,0 : 89,0	100	12,5
NCD O-Plasma 150 W	10,2 : 89,8	125	15,5
NCD Chromschwefelsäure bei 250°C	11,9 : 88,1	110	13,5
NCD 10 min 600°C, dann BH ₄	14,3 : 85,7	155	19,0
NCD elektrochem. oxidiert	18,7 : 81,3	125	15,5
NCD UV/Ozon (1 at% F)	11,2 : 87,8	70	8,5

Die Rumpfniveauspektren reichen nicht aus, um die Oxidationsprozesse im Detail zu verstehen. Durch das Fitten der Verluststrukturen bei der $\nu C-C / \delta C-H$ Struktur sowie der $\nu C-H_x$ Mode konnten weitere Details aufgelöst werden (siehe Abbildungen 4.33, 4.34 und 4.35).

Unbehandelter nanokristalliner Diamant wie gewachsen und wie eingebaut hat 4% Sauerstoff auf der Oberfläche. Hierbei bindet meistens nur ein Sauerstoffatom an ein Kohlenstoffatom. Es liegen entsprechend XPS-Messungen hauptsächlich $-C-OH$ und $-C-O-C-$ Gruppen vor. Im HREELS sind die Mehrfachverlustpeaks (1. MV bei 300 meV, 2. MV bei 450 meV, ...) gedämpft und eine breite Verluststruktur ist bei 150 meV um den $\nu C-C / \delta C-H$ Peak zu messen. Der Fit dieser Verluststruktur ist nicht ohne einen Fitpeak bei etwa 180 meV möglich. Dieser wurde in alle Fits eingebaut und später diskutiert (siehe Unterpunkt 4.2.4 auf Seite 81). Bei unbehandeltem NCD sind C-O und C=O Streckschwingungen messbar

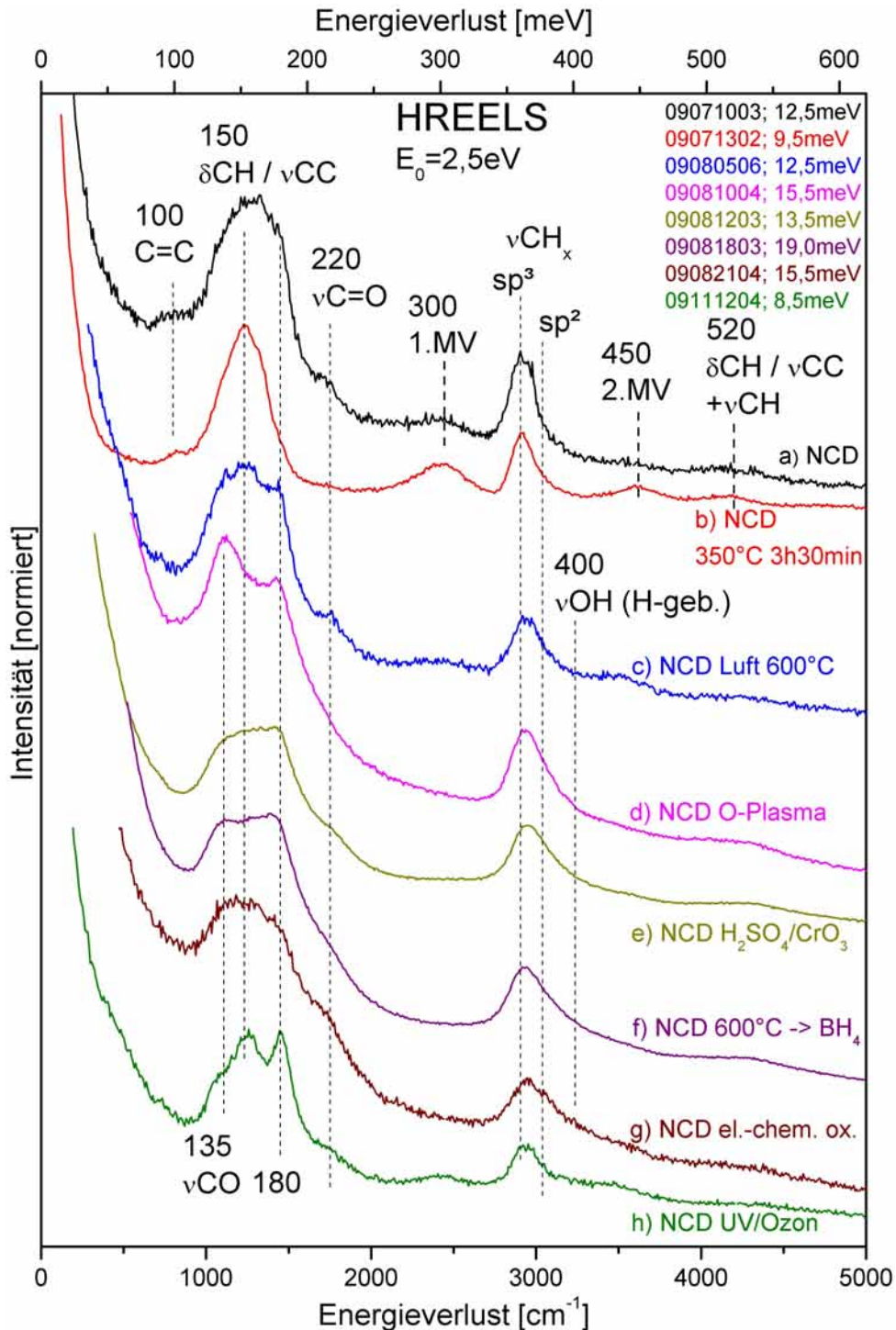


Abbildung 4.29: HREELS-Spektren von nanokristallinem Diamant wie eingebaut (a), anschließend mit Heizprozedur (350°C) gereinigt (b), bei 600°C an Luft oxidiertes NCD (c), im O-Plasma oxidiertes NCD (d), mit Chromschwefelsäure oxidiertes NCD (e), nach Oxidation reduziertes NCD (f), elektrochemisch oxidiertes NCD (g) sowie in Ozon oxidiertes NCD (h). Spektren 10-fach vergrößert und relativ zueinander verschoben, angegebene Werte im meV. Diskussion siehe Text.

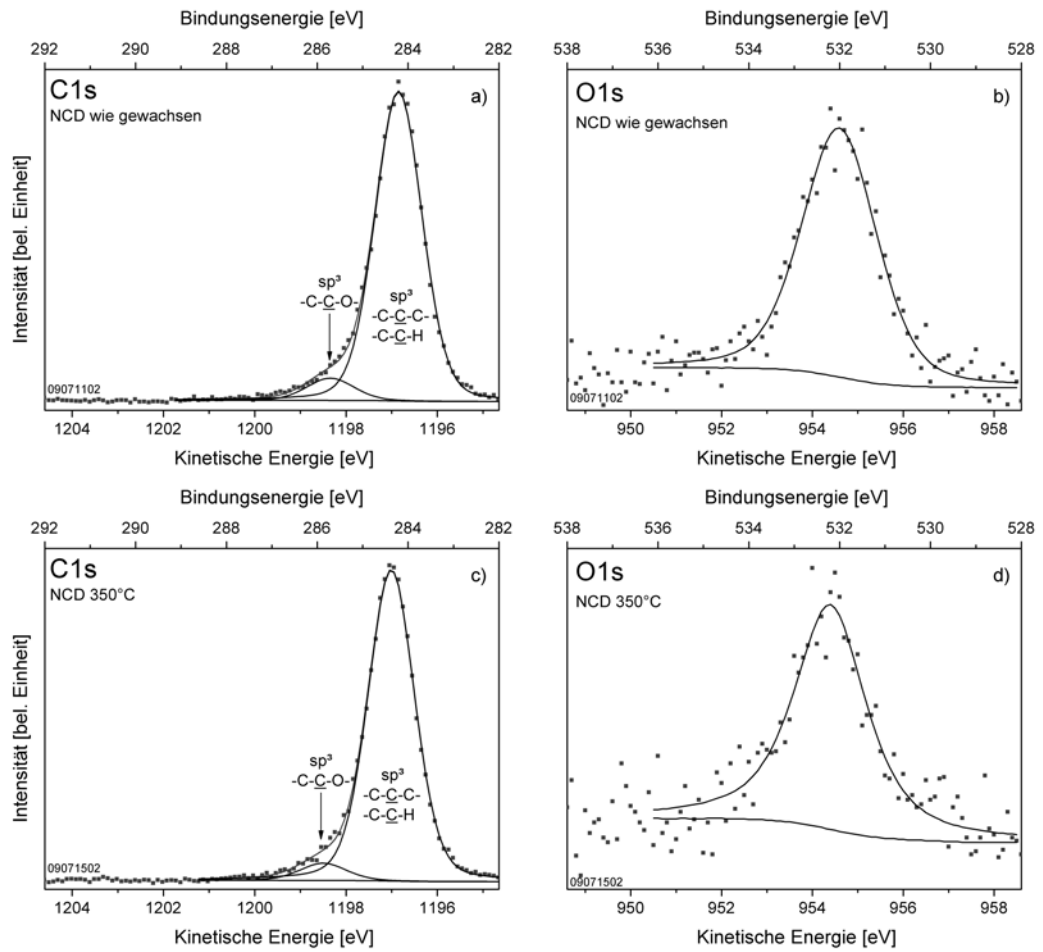


Abbildung 4.30: C1s- und O1s-Rumpfniveauspektren von nanokristallinem Diamant wie eingebaut (a,b) sowie anschließend mit Heizprozedur bei 350°C gereinigt (c,d). C-O Bindungen sind messbar. Höhere Oxide des Kohlenstoffs wie $-C=O$ oder $-O-C-O-$ konnten nicht nachgewiesen werden.

4.2. SPEKTROSKOPIE AN NANOKRISTALLINEN DIAMANTSCHICHTEN

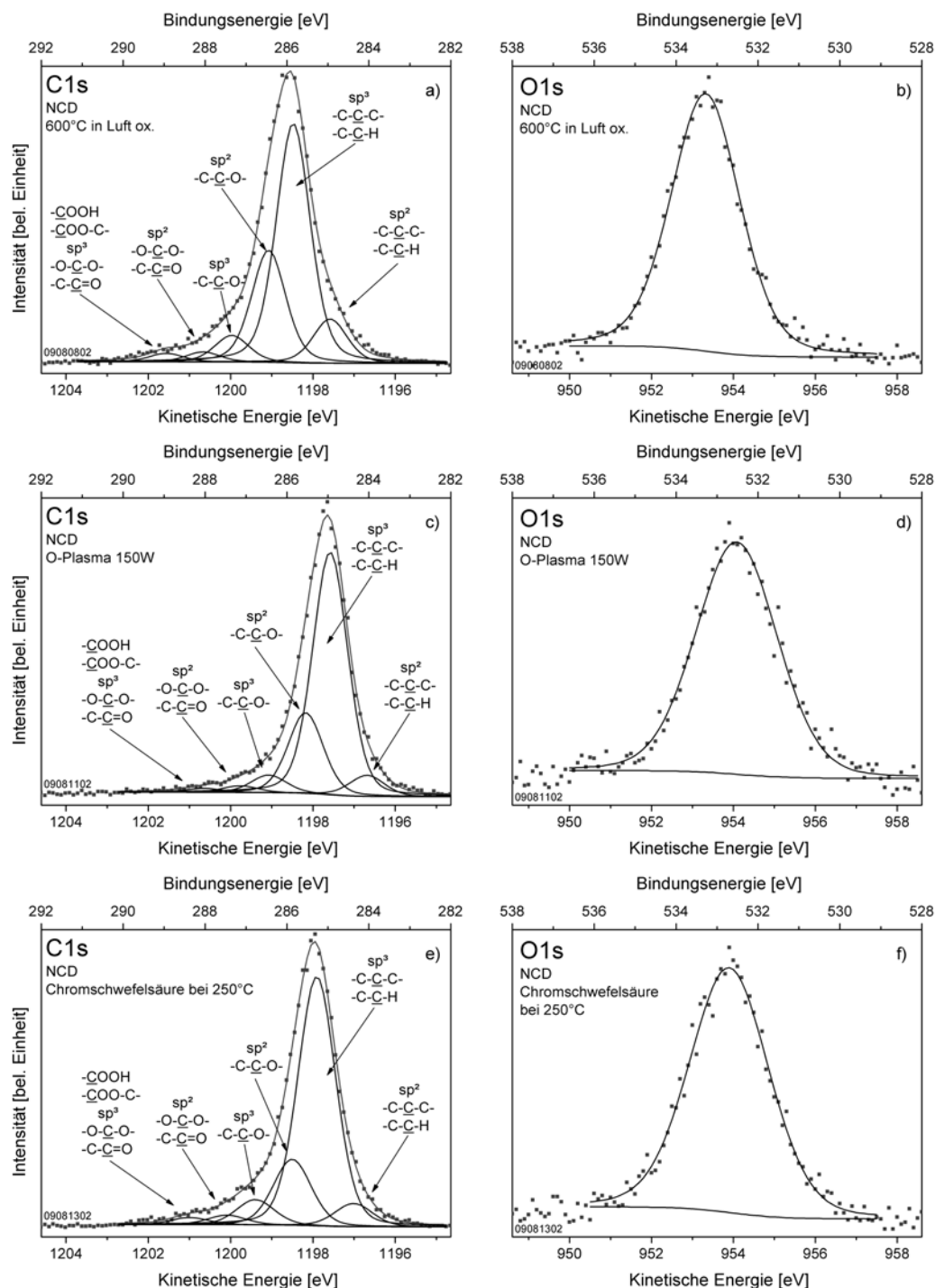


Abbildung 4.31: C1s- und O1s-Rumpfniveauspektren von bei 600°C an Luft oxidiertem NCD (a,b), im O-Plasma oxidiertem NCD (c,d) sowie mit Chromschwefelsäure oxidiertem NCD (e,f). Die relativen Anteile der funktionellen Gruppen aus Kohlenstoff und Sauerstoff können mit einem Fit der Rumpfniveauspektren abgeschätzt werden. An Luft oxidiertes NCD weist hohe Anteile an Etherbindungen (-C-O-C-) auf.

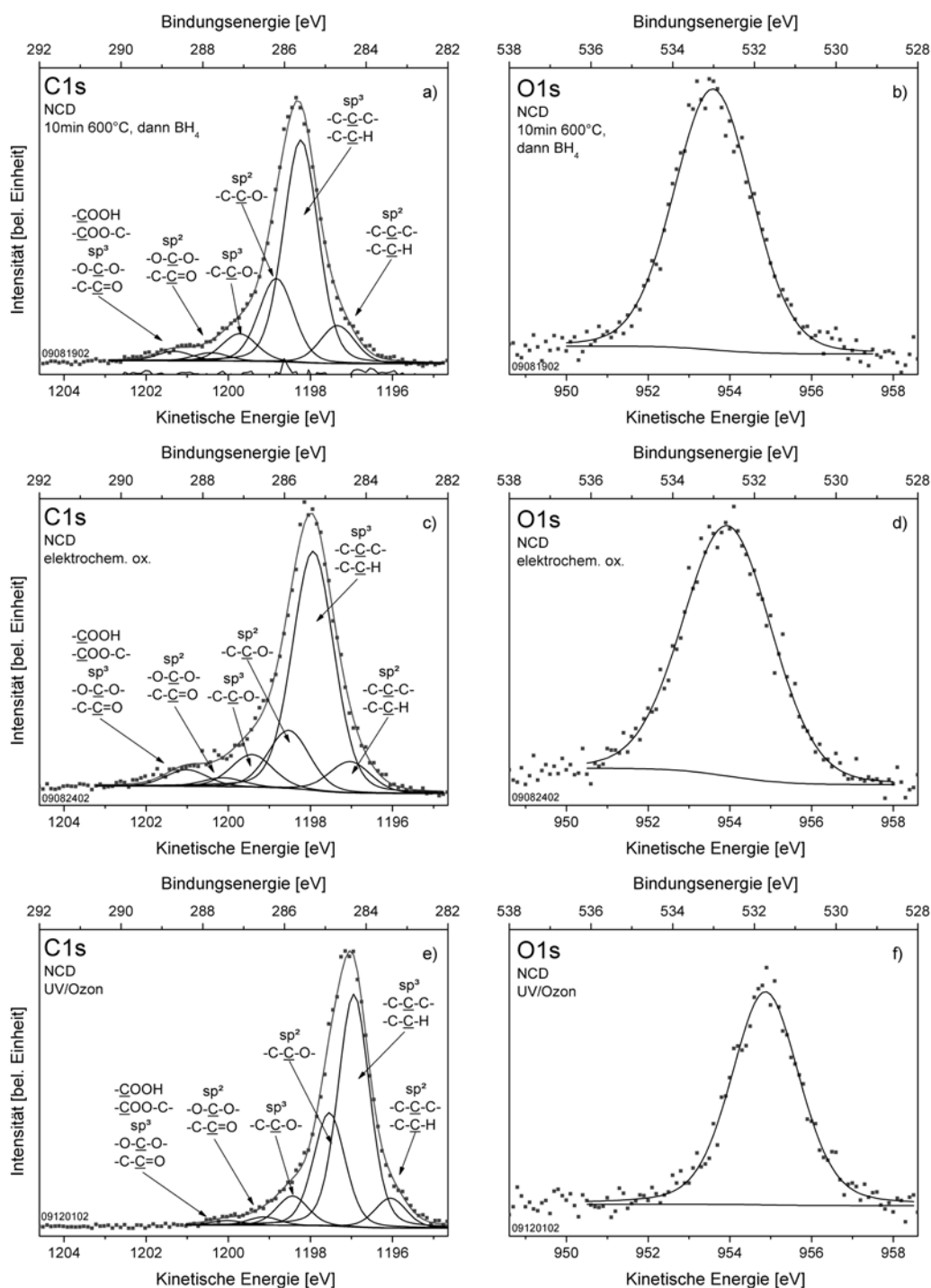


Abbildung 4.32: C1s- und O1s-Rumpfniveauspektren von an Luft oxidiertem und anschließend mit BH₄ nachbehandeltem NCD (a,b), elektrochemisch oxidiertem NCD (c,d) sowie in Ozon oxidiertem NCD (e,f). Die relativen Anteile der funktionellen Gruppen aus diamantartigem (sp³) und graphitartigem (sp²) Kohlenstoff sowie Sauerstoff können mit einem Fit der Rumpfniveauspektren abgeschätzt werden. Die mit BH₄ nachbehandelte Probe sowie das elektrochemisch oxidierte NCD haben deutliche Anteile an höheren Oxiden des Kohlenstoffs (-C=O, -O-C-O-, -COO-).

4.2. SPEKTROSKOPIE AN NANOKRISTALLINEN DIAMANTSCHICHTEN

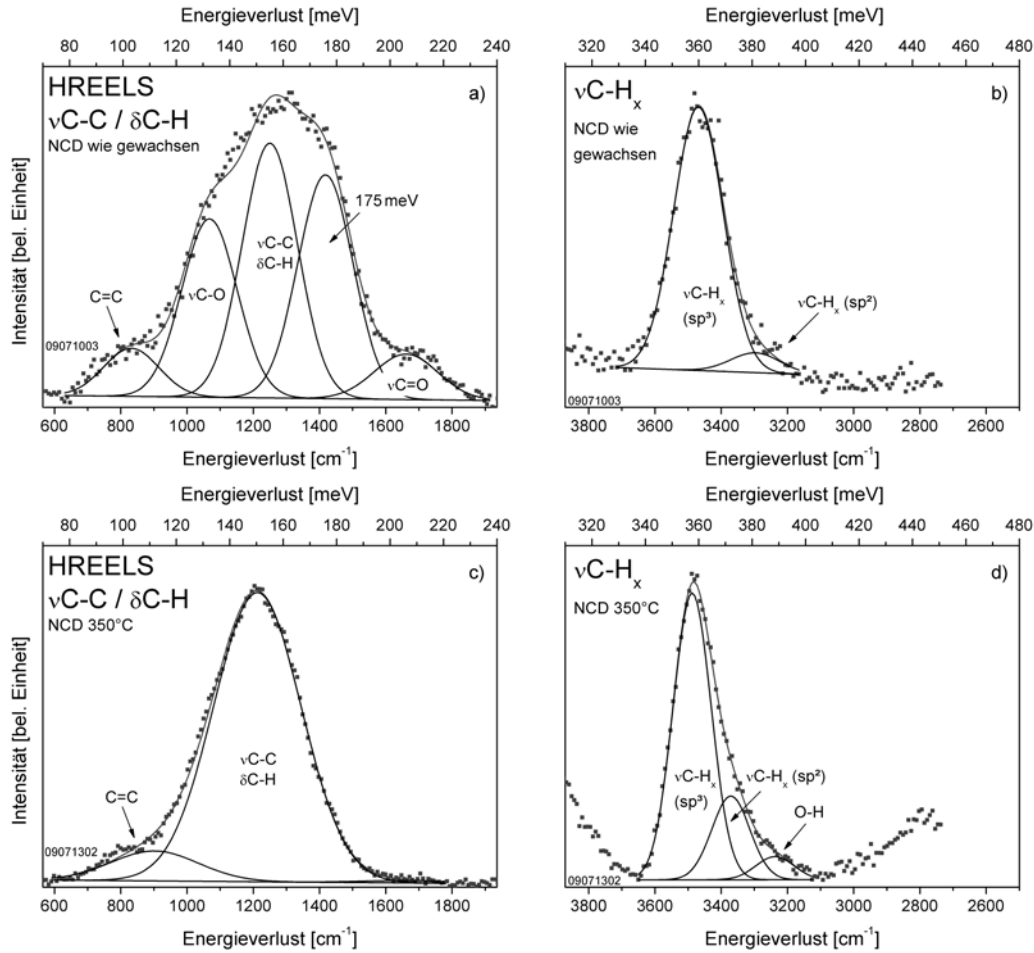


Abbildung 4.33: HREELS-Fits von nanokristallinem Diamant wie eingebaut (a,b) sowie anschließend mit Heizprozedur bei 350°C gereinigt (c,d). Anteile an C=O werden durch den Heizprozess stark reduziert. Anteile an C=C sind im NCD vorhanden, werden aber nach den Oxidationsprozessen nicht mehr gemessen.

(siehe Abbildung 4.33 a)). Die $\nu\text{C-H}$ Mode setzt sich aus einem diamantartigen (bei 360 meV) und einem graphitartigen Anteil (bei 372 meV) zusammen. Ein $\nu\text{O-H}$ Anteil ist nicht zu erkennen. Somit ist der Sauerstoff hauptsächlich in Etherbindungen ($-\text{C-O-C}-$ Gruppen) gebunden. Kohlenstoffdoppelbindungen ($\text{C}=\text{C}$) wurden ebenfalls gemessen. Dies deutet auf graphitartige Anteile sowie Oberflächenrekonstruktionen hin.

Nach dem Heizprozess mit nanokristallinem Diamant für längere Zeit bei 350°C im Vakuum wurde ein Großteil der physisorbierten Adsorbate wie beispielsweise Wasser desorbiert. Der Sauerstoffanteil nach diesem Heizprozess ist auf 2,5% gesunken. Im HREELS-Spektrum haben die Mehrfachverlustpeaks sowie andere Verluststrukturen an Intensität zugenommen und der exponentielle Untergrund ist gesunken. Die $\nu\text{C-C} / \delta\text{C-H}$ Struktur hat eine geringere Halbwertsbreite und es wurde eine bessere Halbwertsbreite im elastischen Peak erreicht. Die $\text{C}=\text{O}$ Bindungen sind komplett verschwunden. Im Fit der $\nu\text{C-H}_x$ Mode zeigt sich eine Struktur bei etwa 390 meV, wo entsprechend den Messungen von Gao et al. [152] wasserstoffgebundenes OH zu finden ist. Auch bei Wasseradsorption auf Platin(111) kann $\nu\text{O-H}$ bei 400 meV gemessen werden [153], wobei bei einem höheren Wasseranteil an der Oberfläche eine ausgeprägtere Struktur bei etwa 425 meV messbar ist.

An Luft bei 600°C oxidiert NCD enthält etwa 11% Sauerstoff auf der Oberfläche. Im C1s -Rumpfniveau ist zu erkennen, dass der Hauptanteil des Sauerstoffs einfach nur an jeweilig ein Kohlenstoffatom

eine Einfachbindung eingeht (-C-C-O-). Der recht hohe Anteil der -C-C-O- Gruppe im C1s zeigt eine gute Vernetzung des Sauerstoffs im Material (hoher -C-O-C- Anteil). Im HREELS-Spektrum ist im Vergleich zu C-O ein relativ geringer Anteil an C=O Bindungen sichtbar (siehe Abbildung 4.34a). Kohlenstoffdoppelbindungen C=C sind nicht messbar. Im Fit der entsprechenden ν C-H_x Mode erkennt man, dass zudem O-H Schwingungen von Adsorbaten sowie vom Wasser messbar sind. Der hohe Anteil an -C-C-O- sowie die durchaus erhöhten O-H Anteile lassen vermuten, dass durch die Oxidation in Luft sowohl gut vernetzte Etherbindungen sowie Einlagerungen von Wasser in Defektstellen und -C-O-H Gruppen vorliegen. Höhere Oxidationsstufen wie C=O oder -O-C-O- sind im XPS ebenfalls messbar. Alles zusammen legt die Vermutung nahe, dass sich der Sauerstoff als Störstelle im NCD einlagert und damit die chemische Umgebung von vielen Kohlenstoffatomen beeinflusst, wodurch der sehr hohe Anteil an -C-C-O- erklärbar ist. An dieser Stelle sei angemerkt, dass es nicht auszuschließen ist, dass durch adsorbiertes Wasser zusätzliche Bandverbiegungseffekte auftreten, welche zu Verbreiterungen der -C-C-H/-C-C-C- Niveaus führen könnten. Dadurch wäre es nötig, eine andere Wahl der Fitparameter (beispielsweise asymmetrischer Peakverlauf der -C-C-H/-C-C-C- Anteile) zu wählen, um dieses System besser beschreiben zu können. Darauf wurde an dieser Stelle im Interesse der Vergleichbarkeit verzichtet.

Im O-Plasma oxidierten nanokristallinen Diamant hat etwa 10,2% Sauerstoff auf der Oberfläche. Ähnlich zu an Luft oxidiertem NCD ist ein hoher Anteil an -C-C-O- Gruppen messbar. Höhere Oxidationsstufen des Kohlenstoffs sind selten. Interessanterweise sieht man im HREELS-Spektrum eine deutliche Doppelpeakstruktur um die ν C-C / δ C-H Mode (siehe Abbildung 4.34c)). Die ν C-O Mode sowie die Struktur bei 180 meV sind sehr ausgeprägt. Der 1. MV sowie die weiteren Mehrfachverlustpeaks sind komplett unterdrückt. In den HREELS-Fits der ν C-H_x Struktur erkennt man, dass die gefitteten O-H Gruppen im Untergrund liegen, also kein wesentlicher Anteil von O-H vorliegt. Das spricht für eine Oxidation, bei der C-H Bindungen aufgebrochen und der Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzt wird. Hierbei wird gelegentlich C=O aber hauptsächlich -C-O-C- gebildet. Entsprechend den Anteilen von -C-C-O- im C1s-Rumpfniveau bilden sich hauptsächlich Etherbindungen vermutlich an den Korngrenzen der Nanokristallite aus.

Bei der Oxidation von NCD mit Chromschwefelsäure wird ein leicht höherer Sauerstoffanteil von 11,9% auf der Oberfläche erreicht. Wie im XPS (siehe Abbildung 4.31e)) und HREELS (Abbildung 4.34e)) zu sehen, werden im Vergleich zur Plasmaoxidation hierbei auch höhere Oxidationsstufen des Kohlenstoffs (-C=O, -O-C-O-) erreicht. Anteile von O-H sowie Wasser sind ebenfalls vorhanden (Struktur bei 390 meV und höher), was für eine nasschemische Oxidation zu erwarten war. Der relativ geringe Anteil an -C-C-O- deutet darauf hin, dass ein wesentlicher Anteil an -C-O-H und -C=O Gruppen vorliegt.

Die NCD-Probe, welche bei 600°C in Luft oxidiert und anschließend mit BH₄ nachbehandelt wurde, wies einen Sauerstoffanteil von 14,3% an der Oberfläche auf. Hierbei ist unklar, weswegen ein höherer Sauerstoffanteil als bei der nur in Luft oxidierten Probe erreicht wurde. Da keinerlei Verunreinigungen mit XPS detektiert wurden, erschien es sinnvoll, diese Untersuchungen im Interesse der Vollständigkeit mit aufzunehmen. Entsprechend den Messungen der an Luft oxidierten Probe weist diese Probe auch einen hohen Anteil an -C-C-O- Gruppen auf (siehe Abbildung 4.32a)). Die Fits der HREELS-Spektren weisen signifikante Unterschiede zwischen der an Luft oxidierten Probe und der anschließend mit BH₄ nachbehandelten Probe auf. So ist die Verluststruktur bei 180 meV bei der nachbehandelten Probe wesentlich größer. Bei beiden Proben ist durch den Fit der ν C-H_x Struktur auch ein wesentlicher Anteil an O-H nachweisbar, wobei es sich bei der nachbehandelten Probe um gebundene O-H Schwingungen handelt. Die an Luft oxidierte Probe hat einen höheren Anteil an adsorbiertem Wasser. Das nachbehandelte NCD hat einen höheren Anteil an C=O im Verhältnis zu den C-O Gruppen.

Die elektrochemisch oxidierte Probe weist mit 18,7% den größten Sauerstoffanteil der untersuchten NCD-Proben auf. Somit hat die elektrochemische oder auch anodische Oxidation die im Vergleich stärkste Oxidationswirkung auf Diamant. Im C1s-Rumpfniveauspektrum (siehe Abbildung 4.32c) sind im Vergleich zu den anderen Proben die höchsten relativen Anteile an höheren Oxiden des Kohlenstoffs (-O-C-O-, -C-C=O sowie -COOH und -COO-C-) nachweisbar. Auch im HREELS-Spektrum erkennt man ein relativ hohen Anteil an C=O (Abbildung 4.35c)). Dies korreliert mit einem hohen Anteil an graphitartigem Kohlenstoff (Abbildung 4.35d)), da diamantartiger Kohlenstoff keine Doppelbindungen ausbilden kann. Ebenfalls messbar sind O-H Gruppen sowie adsorbiertes Wasser. Das bedeutet, dass so ziemlich jedes Kohlenstoffatom an den Korngrenzen stark oxidiert wird und sich im Wesentlichen -C-OH sowie höherwertige Oxide des Kohlenstoffs an den Korngrenzen ausbilden.

4.2. SPEKTROSKOPIE AN NANOKRISTALLINEN DIAMANTSCHICHTEN

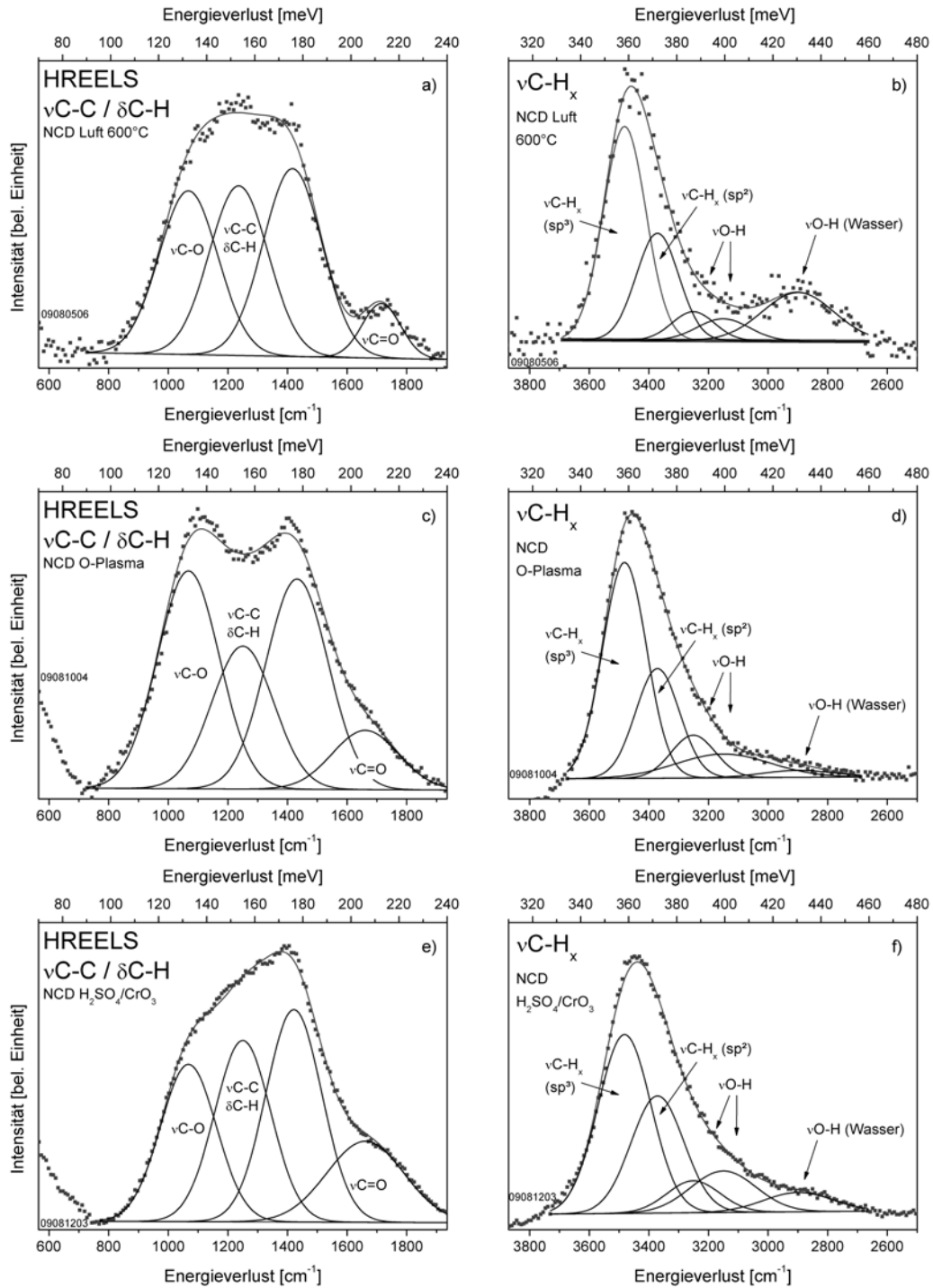


Abbildung 4.34: HREELS-Fits von bei 600°C an Luft oxidiertem NCD (a,b), im O-Plasma oxidiertem NCD (c,d) sowie mit Chromschwefelsäure oxidiertem NCD (e,f). An Luft oxidiertes NCD hat relativ geringe Anteile an C=O. O-H Moden und adsorbiertes Wasser ist nachweisbar. Im O-Plasma oxidiertes NCD zeigt eine ausgeprägte Struktur bei etwa 180 meV und im Vergleich zum $\nu\text{C-O}$ verhältnismäßig geringe Anteile an $\nu\text{C-C} / \delta\text{C-H}$ sowie nur geringe Anteile der O-H Mode. Chromschwefelsäureoxidiertes NCD hat eine ausgeprägte Verluststruktur bei etwa 180 meV und erwartungsgemäß deutliche Anteile an O-H.

Durch die photochemische Oxidation von NCD mit ozonbildender UV-Strahlung wurde ein Sauerstoffanteil von 11,2% an der Oberfläche erreicht. Es wurde wie bei der an Luft oxidierten Probe ein hoher Anteil an -C-C-O- Gruppen gemessen. C=O Bindungen sind im HREELS nachweisbar. Interessant ist hierbei, dass die Struktur bei einem Energieverlust von etwa 180 meV im Vergleich zu den anderen Verluststrukturen am stärksten ausgeprägt ist (Abbildung 4.35e)). Des Weiteren konnte ein im Vergleich zu den C-H Moden recht hoher Anteil an O-H und adsorbiertem Wasser gemessen werden. Diese Oxidationsmethode scheint der Oxidation durch Heizen der Probe an Luft ähnlich zu sein. Es werden hohe Anteile an Etherbindungen (-C-O-C-) sowie an -C-O-H Gruppen durch die Oxidation erzeugt.

Alle untersuchten Oxidationsprozesse haben die zuvor nachweislich im NCD vorhandenen C=C Bindungen aufgebrochen. Dies war zu erwarten, da C=C Bindungen weniger stabil gegen Oxidationsprozesse sind als C-H Bindungen [154]. Durch die Untersuchung der unterschiedlichen Oxidationsprozesse an NCD konnte gezeigt werden, dass die Prozesse unterschiedliche Zusammensetzungen an funktionellen Gruppen auf der Oberfläche erzeugen. So kann man mit der anodischen Oxidation, welche in der Technik recht häufig verwendet wird, den höchsten Sauerstoffanteil an der Oberfläche erreichen. Durch die Oxidation mit O-Plasma kann man den Diamant vergleichsweise milde oxidieren und zudem eine hohe Ausbeute an Etherbindungen mit relativ geringen Anteilen an -C=O und -C-OH erzielen. Durch die anderen Oxidationsprozesse werden mehr oder weniger Gemische aus allen funktionellen Gruppen erreicht. Die für die Funktionalisierung von Diamant gewünschte Erzeugung von ausschließlich -C-OH Gruppen an den Korngrenzen wurde durch keinen der untersuchten Oxidationsprozesse erreicht. Um relativ hohe Anteile an -C-OH Gruppen zu erzeugen, sollten die photochemische Oxidation oder die anodische Polarisierung genutzt werden.

4.2.4 Verluststruktur bei 180 meV

Ein Peak bei einem Energieverlust von 183 meV wurde von Kinsky et al. auf einem wasserstoffpassivierten Diamanteinkristall gemessen [155] und die energetische Lage veränderte sich auch bei nichtspiegelnder Messung nicht. Zusätzlich konnte dieser Peak nicht bei deuterierten Diamantoberflächen gemessen werden, weswegen geschlussfolgert wurde, dass es sich um eine adsorbatinduzierte C-H Biegeschwingungs-mode handelt. Dieser Peak wurde zudem für saubere, nahezu wasserstofffreie Diamantoberflächen in der gleichen Publikation mitgeteilt, was zumindest zu einem scheinbaren Widerspruch zur adsorbatinduzierten C-H Biegeschwingungs-mode führt. In einer Veröffentlichung von Laikhtman et al. [156] wurde ein scharfer Peak bei 180 meV nach Angebot von Wasser auf wasserstoffpassiviertem, polykristallinem Diamant gemessen, welcher nicht eindeutig zugeordnet werden konnte. Dieser Peak ist nach einem Heizschritt auf 300°C verschwunden. In der Veröffentlichung von Michaelson und Hoffman [79] wurde auf polykristallinem Diamant ebenfalls ein Peak bei 180 meV gemessen, worauf nicht eingegangen wurde. Pehrsson und Mercer haben die Oxidation von wasserstoffpassiviertem Diamant C(100) untersucht und eine Struktur bei 180 meV gemessen [157]. Auch sie haben diesen Peak als nicht zugeordnet deklariert und eine Vielzahl von möglichen Zuordnungen aufgezählt. Zudem konnten sie diese Struktur auch nach einem Heizschritt von 1000°C messen, wo der Sauerstoffanteil gering ist und eine Graphitisierung der Oberfläche stattgefunden hat.

Bei den Fits der HREELS-Strukturen hat sich gezeigt, dass bei allen oxidierten nanokristallinen Diamantschichten eine Verluststruktur bei etwa 180 meV auftritt. Diese Struktur scheint nicht mit den O-H Moden zusammen zu hängen, da diese Struktur auch bei der O-Plasma oxidierten Probe sehr ausgeprägt ist, welche nur geringe Anteile an O-H zeigt. Des Weiteren ist die Mode unabhängig vom C=C , da oxidiertes Diamant keine C=C Mode zeigt und zudem diese 180 meV-Struktur gemessen wird. Die Tatsache, dass der 180 meV-Peak eine relativ geringe Halbwertsbreite (ähnlich der FWHM der quasi-elastisch gestreuten Elektronen) aufweist, lässt vermuten, dass es sich hierbei um eine Schwingungs-mode handelt. Im Gegensatz zu Peaks von Schwingungsmoden sind Plasmonenstrukturen signifikant breiter. Entsprechend Ibach und Mills [85] (im Buch Seite 322) wurden auf Cu(111) ebenfalls Strukturen bei Energieverlusten von etwa 180 meV gemessen, welche durch Analyse von Methanolabsorptionsexperimente der -C-H_3 Gruppe zugeordnet wurde (-C-H_3 Deformationsschwingung). Durch Untersuchungen mit weiteren Adsorbaten [85] und auch an polykristallinem Diamant [158] konnte zudem noch bestimmt werden, dass sich die C-H_2 Scherenschwingung bei Energieverlusten um 176 meV befindet. Aus aktuellen Messungen der eigenen Arbeitsgruppe auch im Zusammenhang mit Scherenschwingungsmoden auf Silizium wurde

4.2. SPEKTROSKOPIE AN NANOKRISTALLINEN DIAMANTSCHICHTEN

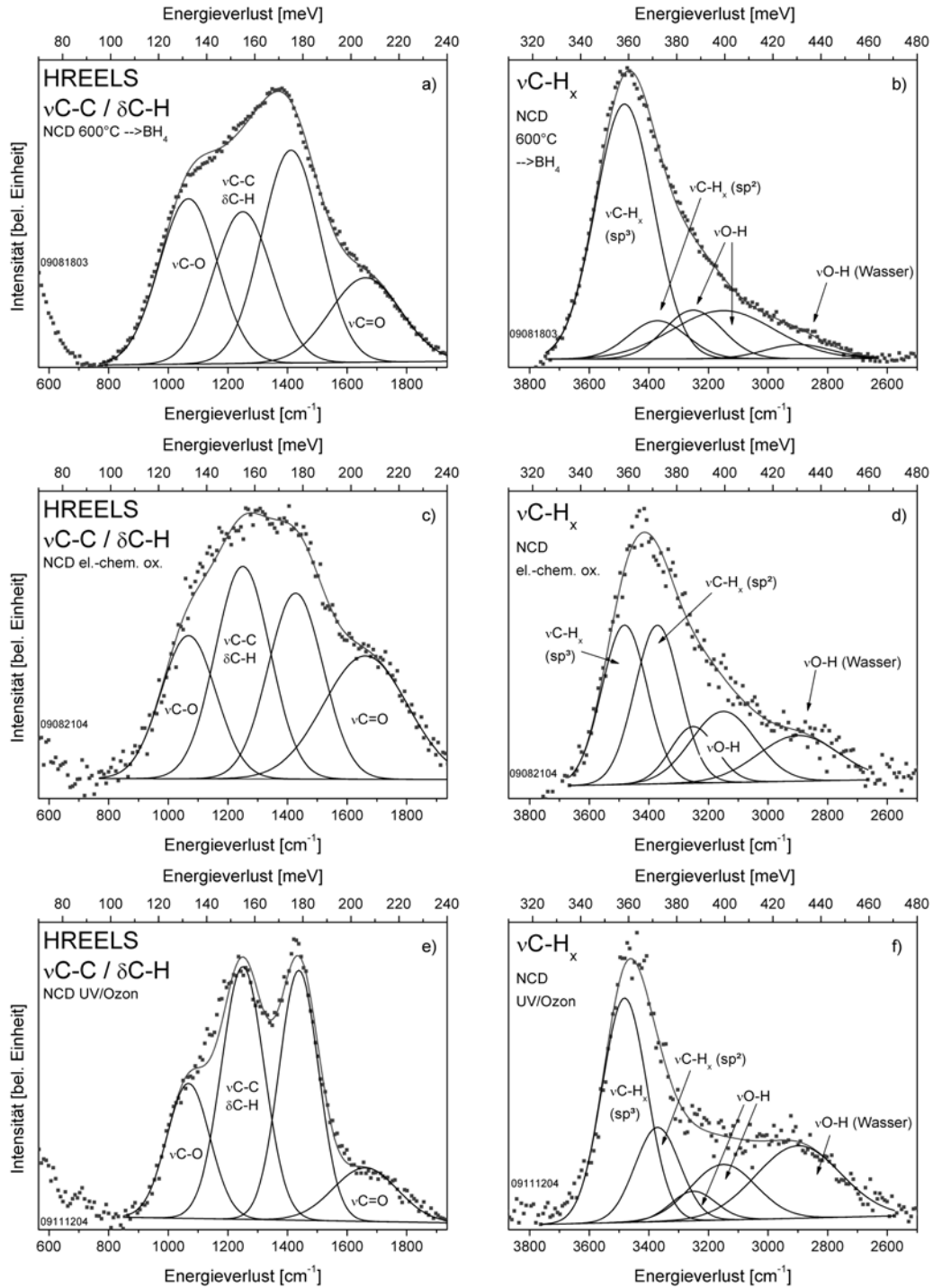


Abbildung 4.35: HREELS-Fits von an Luft oxidiertem und anschließend mit BH₄ nachbehandeltem NCD (a,b), elektrochemisch oxidiertem NCD (c,d) sowie in Ozon oxidiertem NCD (e,f). Die mit BH₄ nachbehandelte Probe sowie das elektrochemisch oxidierte NCD haben hohe Anteile an O-H Gruppen. Für die elektrochemisch oxidierte Probe konnte der verhältnismäßig höchste Anteil an C=O nachgewiesen werden. UV/Ozon behandeltes NCD zeigt eine stark ausgeprägte Verluststruktur bei 180 meV sowie hohe Anteile an O-H und adsorbiertem Wasser.

erkannt, dass diese Scherenschwingungsmoden eine hohe Anregungswahrscheinlichkeit besitzen. Es verbleiben noch weitere funktionelle Gruppen, die nicht ausgeschlossen werden können: $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$, $-\text{O}-\text{C}-\text{H}_x$ sowie Kombinationsverluste.

Die Tatsache, dass diese Moden auch auf sauerstoffarmen Diamant- und Kohlenstoffoberflächen gemessen wurde, lässt den Schluss nahe, dass es sich hierbei um die Scherenschwingungsmoden δ_s von $\text{C}-\text{H}_2$ und/oder $\text{C}-\text{H}_3$ handelt, da diese zudem hohe Anregungswahrscheinlichkeiten haben. Hierbei ist anzumerken, dass es noch nicht geklärt ist, weswegen gerade bei einem hohen Sauerstoffanteil diese Struktur so gut messbar ist. Ursache hierfür könnte beispielsweise sein, dass diese Deformationsschwingungen durch den Sauerstoff energetisch verschoben werden (Sauerstoff in Umgebung oder direkt gebunden $-\text{O}-\text{C}-\text{H}_x$, $x=2$ oder 3), also durch einen Substratdipol induziert sind. Hierbei liegt die $-\text{O}-\text{C}-\text{H}_2$ Mode bei 178 meV bis 182 meV und die $-\text{O}-\text{C}-\text{H}_3$ Mode bei 181 meV entsprechend Pehrsson und Mercer [157]. Solche energetischen Verschiebungen wurden unter anderem bei $-\text{C}-\text{H}_3$ Gruppen beobachtet, bei denen ein Wasserstoff durch ein Halogen ersetzt wurde (siehe [85] auf Seite 197). Dieser Effekt der energetischen Verschiebung war am stärksten für das elektronegativste Element Fluor, wobei die symmetrische Deformationsschwingungsmoden δ_s (Scherenschwingung) bei 180 meV lag. Der 180 meV-Peak hebt sich bei der fluorkontaminierten Probe NCD UV/Ozon am stärksten ab, was die These einer dipolinduzierten Deformationsschwingungsmoden zusätzlich bestärkt. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass diese Arbeit an oxidiertem Diamant den zweifelsfreien, experimentellen Befund liefert, dass eine solche Mode bei Energieverlusten um 180 meV existiert, die durch weitere Referenzmessungen in Kombination mit theoretischen Berechnungen genauer untersucht werden muss.

4.2.5 Funktionalisierung von Diamant

Die Funktionalisierung von Diamant ist ein Forschungsthema, was von vielen Forschungsgruppen weltweit untersucht wird. Hierbei ist Diamant und auch nanokristalliner Diamant aufgrund seiner natürlichen Biokompatibilität, chemischen Stabilität und der 2D-Leitfähigkeit durch Löcherakkumulation an der wasserstoffpassivierten Oberfläche, ein Effekt der durch die negative Elektronenaffinität verursacht wird, ein geeignetes Elektrodenmaterial [159]. So ist es beispielsweise gelungen, an nanokristallinen Diamant GFP (grün fluoreszierendes Protein) über eine Aminogruppe anzukoppeln [41]. Damit solche Vorgänge auf atomarer Größenordnung besser verstanden werden können, wurde mit $-\text{NH}_2$ und $-\text{OH}-\text{NH}_2$ funktionalisierter Diamant (hier bordotierter Diamant - BDD) mit HREELS und XPS untersucht. Die Proben wurden von Frau Prof. Szunerits aus Grenoble zur Verfügung gestellt. In Abbildung 4.36 sind die HREELS-Spektren der mit $\text{OH}-\text{NH}_2$ und $-\text{NH}_2$ funktionalisierten Diamantschichten im Vergleich zu NCD dargestellt.

Die nominelle Auflösung des Spektrometers bei den Messungen betrug 5 meV. Die Halbwertsbreite der quasi-elastisch gestreuten Elektronen ist für die beiden funktionalisierten Schichten mit (22 ± 2) meV für die Messung bei den Primärenergien von 2,5 eV und 20 eV recht hoch, was auf eine geringe Anzahl an freien Ladungsträgern an der Oberfläche hindeutet. Dadurch werden die Schwingungsmoden verbreitert und können schlechter aufgelöst werden. $\nu\text{C}-\text{N}$, die Biegeschwingung $\delta\text{N}-\text{H}_2$, die symmetrische ($\nu_s\text{N}-\text{H}_2$) sowie die asymmetrische Streckschwingung der NH_2 -Gruppe ($\nu_a\text{N}-\text{H}_2$) findet man bei den Energieverlusten von 140 meV, 202 meV, 397 meV und 422 meV [160]. Diese Schwingungsmoden sind bei den Messkurven angedeutet. Somit sollte das Ziel sein, bei weiteren Funktionalisierungen einen höheren NH_2 -Anteil auf den Diamantschichten zu erreichen, wobei eine höhere Leitfähigkeit des Substrates beispielsweise durch höhere Bordotierung für die HREELS-Analyse von Vorteil sein sollte.

Tabelle 4.7: Relative atomare Elementverteilungen in den funktionalisierten Diamantschichten gemessen mit XPS.

Probe	C[at%]	O[at%]	N[at%]	Na[at%]	Si[at%]
BDD-OH-NH ₂ wie eingebaut	84,0	11,6	1,6	0,0	2,8
BDD-NH ₂ wie eingebaut	92,6	4,0	3,2	0,2	0,0

In Tabelle 4.7 sind die mit XPS gemessenen chemischen Zusammensetzungen der funktionalisierten Schichten aufgelistet. Geringe Verunreinigungen von Natrium bei BDD-NH₂ und von Silizium bei BDD-OH-NH₂ konnten nachgewiesen werden. Erwartungsgemäß ist der Sauerstoffanteil für die mit $-\text{OH}-\text{NH}_2$

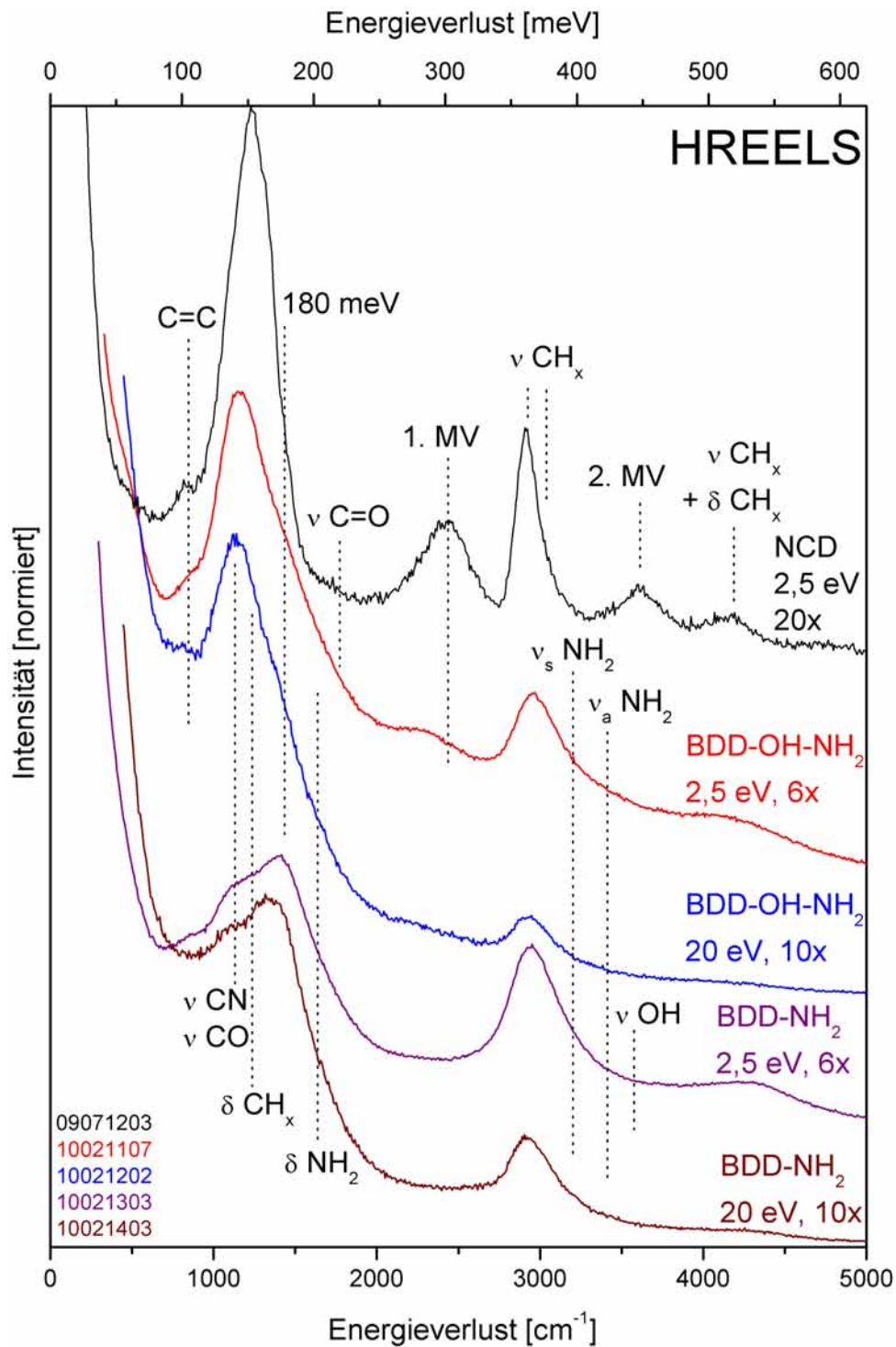


Abbildung 4.36: HREELS an bordotiertem Diamant nach Funktionalisierung mit $-\text{OH}-\text{NH}_2$ und $-\text{NH}_2$ nach Messung bei 2,5 eV und 20 eV. Zum Vergleich wurde NCD im Diagramm dargestellt. $-\text{NH}_2$ -typische Schwingungsmoden sind angedeutet. Eine höherer Anteil an $-\text{NH}_2$ wird bei weiteren Funktionalisierungen angestrebt.

funktionalisierte Probe höher. Der höhere Stickstoffanteil von BDD-NH₂ deutet auf eine bessere Funktionalisierung der Probe hin.

4.3 Untersuchungen an wasserstoffhaltigem DLC

Insbesondere als tribologische Beschichtungen werden amorphe Kohlenstoffbeschichtungen genutzt, da diese aufgrund der hohen Härte eine hohe Verschleißbeständigkeit aufweisen. Zusätzlich kommt es im Reibkontakt zur Formierung von graphitartigen Schichten, wodurch eine reibungsmindernde Schmierwirkung im Reibkontakt erreicht wird. Ein weiterer, sehr wesentlicher Vorteil dieser amorphen Schichten ist die relativ schnelle und im Vergleich zu polykristallinem Diamant kostengünstige Herstellung [45]. Die wasserstoffhaltigen DLC-Schichten, welche mit PACVD hergestellt wurden, haben aufgrund der Wasserstoffabsättigung die besten tribologischen Eigenschaften sowohl unter Normalbedingungen als auch im Vakuum gezeigt, sodass sich ein Vergleich mit den NCD-Schichten angeboten hat.

4.3.1 HREELS an wasserstoffhaltigem DLC

Aufbauend auf den vorigen HREELS-Messungen an NCD wurde die DLC-Probe nach Standardreinigungsprozedur wie gewachsen untersucht und anschließend eine Heizprozedur bei etwa 350°C für 3,5 h durchgeführt. Dadurch konnten adsorbiertes Wasser und adsorbierte Kohlenwasserstoffe desorbiert werden. Okada und Kollegen haben ebenfalls schon HREELS Messungen an DLC durchgeführt [161], wobei sogar ein Heizschritt von 600°C für 15 min genutzt wurde, um Adsorbate zu desorbieren. Es konnten C-H (ν C-H_x etwa 360 meV, δ C-H_x etwa 150 meV) und C-O Moden (etwa 135 meV) zugeordnet werden, wobei es aufgrund eines geringen Signal-Rausch-Verhältnisses der Messungen schwierig gewesen wäre, die einzelnen Moden anzufitten.

Ziel der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen war unter anderem zu überprüfen, ob eine Unterscheidung zwischen diamantartigen und der graphitartigen C-H_x Schwingungsmoden bei etwa 360 meV möglich ist, und zusätzlich eine wie zuvor gezeigte energetische Verschiebung dieser Schwingungsmoden sichtbar wird.

Die HREELS-Spektren von wie eingebautem und auf 350°C geheiztem a-C:H sind in Abbildung 4.37 dargestellt. Der erste Mehrfachverlustpeak, wie er bei Diamantschichten bei 300 meV messbar ist, kann für die amorphe DLC-Schicht nicht gemessen werden. Dadurch ist es mit HREELS möglich, eine direkte Unterscheidung von nanokristallinem Diamant und amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten vorzunehmen. Sowohl vor als auch nach Heizprozedur wird die C-H_x Biegeschwingungsmode von C-O und C=O Schwingungsmoden überlagert. Der entsprechend der Literatur nicht eindeutig zugeordnete Peak bei etwa 180 meV (siehe Abschnitt 4.2.4, Seite 81) hebt sich nach dem Heizvorgang deutlich von dem anderen Peak ab. Des Weiteren kann bei 105 meV ein breiter Peak detektiert werden, der einer bei Diamant messbaren δ C=O Mode bei etwa 110 meV entsprechen könnte [157]. Bei Verlustenergien um 90 meV kann üblicherweise eine C=C Mode gemessen werden [162], die in diesem 180 meV-Peak als Mehrfachverlust der C=C Mode integriert sein könnte.

4.3.2 Variation der Informationstiefe

In Abbildung 4.38 sind die HREELS-Spektren gereinigter amorpher Kohlenstoffschichten im Vergleich zu nanokristallinem Diamant dargestellt. Durch den Vergleich der ν C-H_x Peaks von NCD und a-C:H erkennt man, dass die dem Diamant zugeordnete Schwingungsmode nicht oder nur um vernachlässigbare Werte in der energetischen Lage verschoben ist. Die Informationstiefe ist proportional zur Wurzel aus der Primärenergie, sodass die HREELS-Spektren bei höheren Primärenergien mehr Tiefeninformationen enthalten. Von niedrigeren Energien (2,5 eV) zu höheren Primärenergien (80 eV) steigt der Anteil der graphitartigen im Verhältnis zu den diamantartigen C-H_x Schwingungsmoden. Unter der Annahme, dass die Wechselwirkungswahrscheinlichkeiten von graphitartigen und diamantartigen Schwingungsmoden bei den gemessenen Energien gleich sind und zudem die C-H Bindungen nicht selektiv für eine der beiden Hybridisierungen ist, kommt es zu einer Anreicherung des diamantartigen Anteils an der Oberfläche des

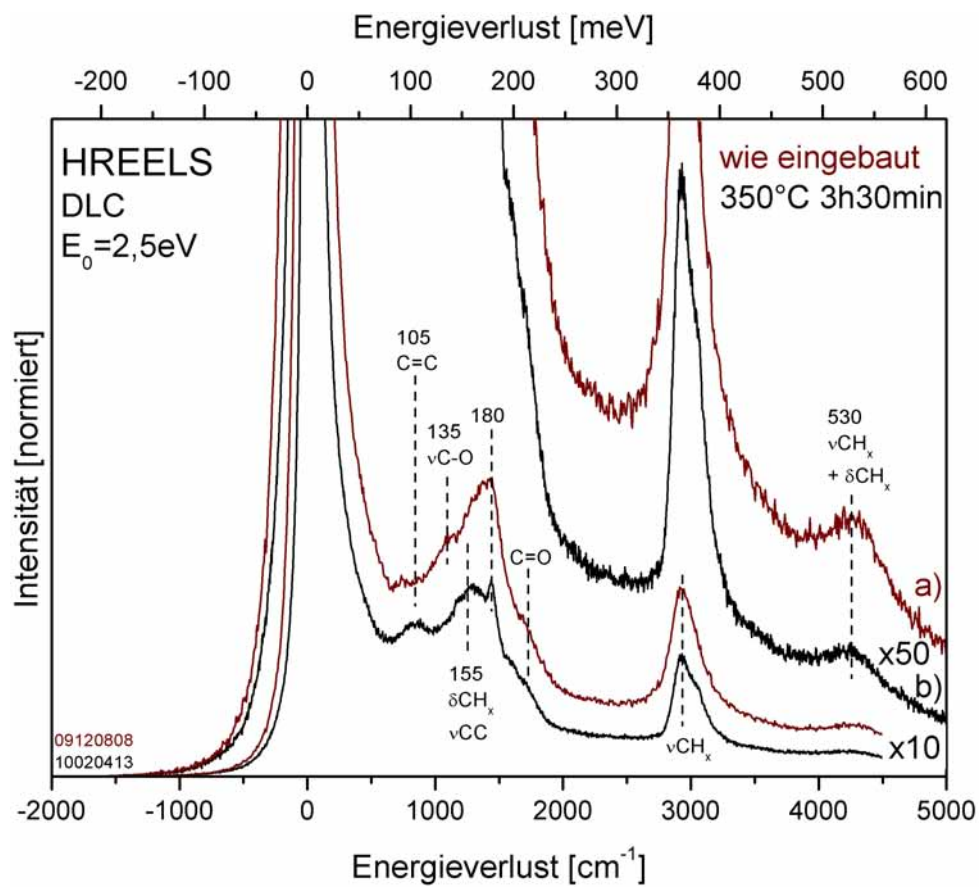


Abbildung 4.37: HREELS-Spektren von wasserstoffhaltigem DLC wie eingebaut (a) und anschließend mit Heizprozedur von 350°C für 3,5 h gereinigt (b). Ein 1. MV Peak kann erwartungsgemäß nicht gemessen werden, was eine amorphe Struktur bestätigt. Adsorbierte Kohlenwasserstoffe wurden desorbiert ($\nu\text{C-O}$ Struktur nach Heizschritt verschwunden), $\nu\text{C-H}_x$ Peak spaltet in zwei Hauptkomponenten auf, welche sp^2 - und sp^3 -artigen Kohlenstoff zugeordnet werden können. Die entsprechend Literatur nicht eindeutig zugeordnete Verluststruktur bei 180 meV ist deutlich messbar.

amorphen Kohlenstoffs. Dies könnte mehrere Ursachen haben. Zum einen könnten durch das Schichtwachstum bedingt zuerst diamantartige Phasen auf der Oberfläche entstehen, die sich dann im Laufe des weiteren Abscheidungsprozesses in graphitartige Phasen umwandeln (thermodynamisch begünstigt). Es erscheint allerdings wahrscheinlicher, dass auf der Oberfläche diamantartige Phasen entstehen, die bei weiterem Wachstum von graphitartigen Phasen durchmischt werden, also auf der Oberfläche mehr oder weniger Diamantphasen wachsen, welche dann durch graphitartige Phasen miteinander verbunden werden. Ein Zusammenwachsen der Diamantphasen könnte beispielsweise durch die hohen Abscheideraten verhindert worden sein, wodurch keine Zeit für Diffusionsprozesse an der Wachstums Oberfläche vorhanden ist. Diese Ursache für den relativ gesehen höheren sp^3 -Anteil an der Oberfläche ist im Einklang mit der Topographie (siehe Abbildung 4.40) und der Rauheit, welche mit $RMS \approx 17\text{ nm}$ im Vergleich zum nanokristallinen Diamant recht hoch ist. Auch in der Literatur findet man AFM-Aufnahmen von verschiedenen, wasserstoffhaltigen DLC-Proben, bei denen ebenfalls kornähnliche Strukturen in regelmäßigen Abständen auf der Oberfläche gemessen wurden [163]. Ob es sich hierbei um Körner mit einem hohen Anteil an diamantartigen Phasen handelt, ist allerdings nicht geklärt.

Die Intensitätsverhältnisse der sp^2/sp^3 ν C-H_x Moden sind für die Primärenergien 2,5 eV (0,58), 7 eV (0,48) und 20 eV (0,57) etwa gleich und steigen bei 80 eV (1,21) stark an. Die gefitteten ν C-H_x-Spektren für a-C:H sind in Abbildung 4.39 gezeigt. Auf das Fitten einer ν C-H₃-Struktur bei etwa 351 meV wurde verzichtet, da die diamantartige ν C-H_{1,2} Mode bei 360 meV gute Anpassungen an die niederenergetische Flanke gezeigt hatte. Die Strukturen wurden in erster Näherung ohne Berücksichtigung der Asymmetrie der quasi-elastisch gestreuten Elektronen mit Gausspeaks gefittet. Ein nicht zu vernachlässigender Anteil an wasserstoffgebundenen OH-Anteilen (ν OH) wurde entsprechend der in der Literatur bekannten HREELS-Referenzmessungen der Dissoziation von Wasser auf Diamant(100) bei 400 meV gefittet [152].

C1s und O1s aus XPS-Messungen von a-C:H (Reinigungsheizschritt 350°C für 1 h) bei zwei verschiedenen Emissionswinkeln sind in Abbildung 4.41 dargestellt.

Die Informationstiefe t_{53° bei 53°-Emission ist geringer ($t_{53^\circ} = \sin(53^\circ) \cdot t_0 \approx 0,6 \cdot t_0$) als bei Normalemission. Die relativen Anteile an Kohlenstoff, Sauerstoff und Argon sind in der Tabelle 4.8 für die verschiedene Emissionswinkel dargestellt. Der Sauerstoffanteil ist bei 53°-Emission größer als bei Normalemission, reichert sich also an der Oberfläche an. Dies wird durch die Valenzbandspektren (siehe Abbildung 4.42) bestätigt, da die O2s-Struktur bei 53°-Emission größer als bei Normalemission ist. Des Weiteren ist die Valenzbandstruktur von a-C:H der Valenzbandstruktur von HOPG ähnlich. Das ist wenig verwunderlich, da die graphitischen Anteile im amorphen Kohlenstoff die elektronischen Eigenschaften bestimmen [45] und zudem der graphitartige Anteil wesentlich größer ist als der diamantartige. Bei der Normalemission ist der Argonanteil geringfügig höher. Dies deutet auf Einschlüsse aus Argon durch den Wachstumsprozess hin. Die Peakform der C1s-Peaks bei den gemessenen Emissionswinkeln variiert geringfügig, wobei dennoch eine Deutung des sp^2/sp^3 -Anteils nur bedingt aussagekräftig ist. Für den C1s-Fit hat eine energetische Verschiebung von 0,7 eV zwischen der sp^2 - und der sp^3 -Phase die beste Anpassung an die Peakform ergeben. Die gefitteten Spektren ergeben ein leicht höheres sp^2/sp^3 -Verhältnis für die Normalemission im Vergleich zur 53°-Emission. Auch die XPS-Messungen deuten auf einen höheren Anteil von diamantartigen Phasen an der Oberfläche. Die mittlere freie Weglänge der emittierten C1s-Elektronen bei einer kinetischen Energie von 1200 eV bestimmt mit Berechnungen und experimentellen Methoden entspricht etwa 3,1 nm nach Tanuma et al. [164] für Kohlenstoff, etwa 3,7 nm nach Lesiak et al. für glasartigen Kohlenstoff [165], etwa 1,9 nm für Graphit und 1,2 nm für Diamant nach Gries [166]. Allein an der Streuung der Werte für die mittleren freien Weglängen ist zu erkennen, dass eine genaue Bestimmung von λ_M und somit von der Informationstiefe nicht möglich ist, diese aber für amorphen Kohlenstoff im Bereich von einigen Nanometern liegen sollte. Die sp^2/sp^3 -Werte sind für die HREELS-Messungen im Vergleich zu den XPS-Messungen (siehe Tabelle 4.8) geringer. Da im Allgemeinen die HREELS-Messungen oberflächensensitiver sind, deutet das ebenfalls auf eine Anreicherung der diamantartigen Kohlenstoffphasen an der Oberfläche hin.

Eine Deutung beziehungsweise eine eindeutige Zuordnung der graphitartigen und diamantartigen Bindungsanteile über die Bindungsenergie ist wie schon beim NCD auch für das DLC nicht möglich. Dies zeigen unter anderem XPS-Messungen von Samano et al. [167], in denen die Bindungsenergie in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgrund von Bandverbiegungseffekten ausgehend vom Substrat variieren.

Bei der Bestimmung des graphitartigen und diamantartigen Anteils mit HREELS wurden zwei An-

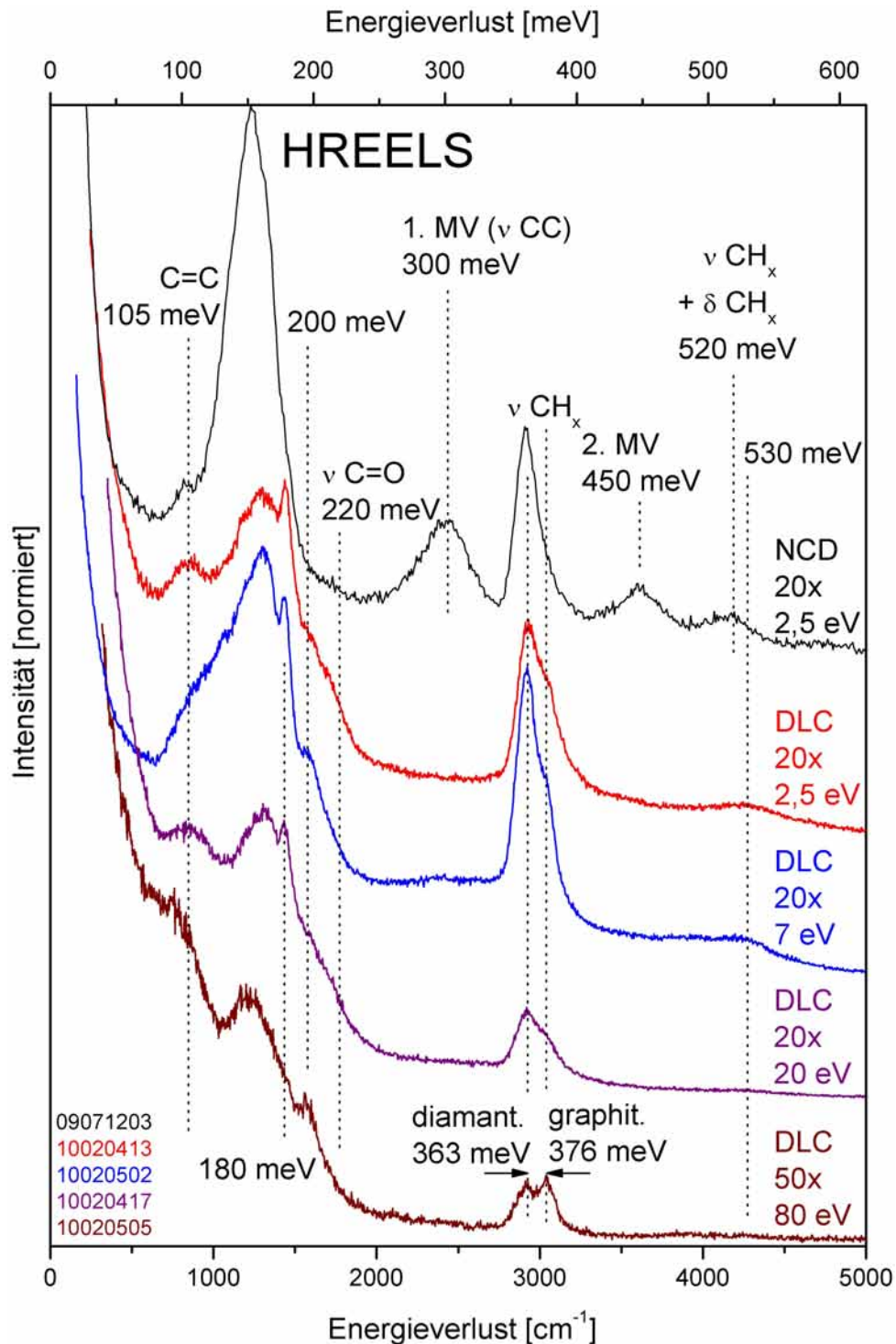


Abbildung 4.38: HREELS-Spektren von NCD und DLC nach Heizprozedur von 350°C für 3,5 h gemessen bei 2,5 eV, 7 eV, 20 eV und 80 eV. Eine energetische Verschiebung der diamantartigen ν C-H_x Mode kann nicht festgestellt werden. Hin zu höheren Primärenergien steigt das Intensitätsverhältnis der graphitartigen relativ zu den diamantartigen C-H_x Schwingungsmoden, was durch die mit der Primärenergie steigende Informationstiefe auf einen höheren graphitartigen Anteil in tieferen Schichtbereichen von DLC hindeutet.

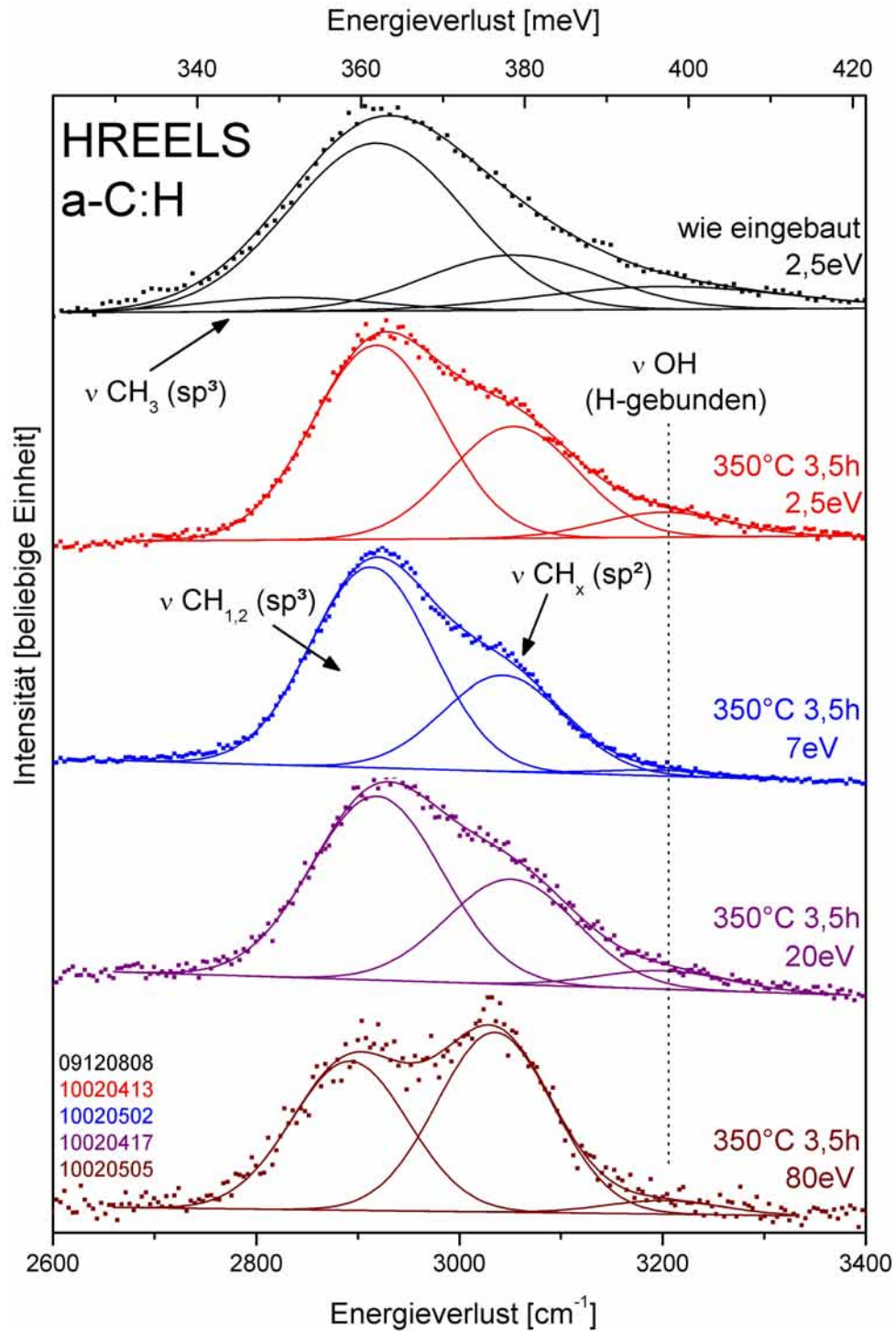


Abbildung 4.39: Fits der $\nu\text{C-H}_x$ -Moden von a-C:H wie eingebaut gemessen bei 2,5 eV sowie nach Heizprozedur von 350°C gemessen bei 2,5 eV, 7 eV, 20 eV und 80 eV. Nach dem Heizschritt ist der wasserstoffgebundene OH-Anteil sowie der diamantartige CH-Anteil im Verhältnis zum graphitartigen CH-Anteil gesunken. Bei Primärenergien von 2,5 eV, 7 eV und 20 eV ist das sp^2/sp^3 der C-H_x Moden ähnlich (0,58; 0,48 und 0,57), während bei 80 eV (1,21) ein höherer graphitartiger Anteil gemessen wurde, was auf eine Anreicherung von diamantartigem Kohlenstoff auf der Oberfläche hindeutet.

4.3. UNTERSUCHUNGEN AN WASSERSTOFFHALTIGEM DLC

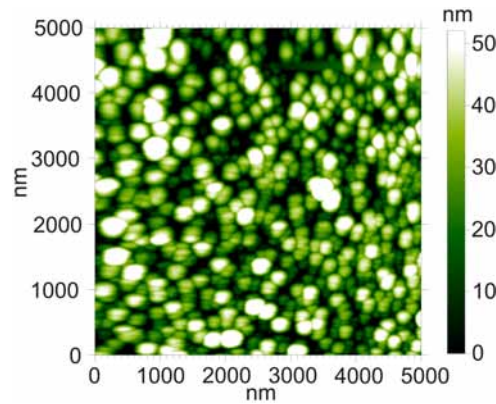


Abbildung 4.40: Oberflächentopographie von a-C:H nach Heizprozedur von 350°C für 3,5 h gemessen mit AFM. Die Rauheit der Probe ist mit $\text{RMS} \approx 17 \text{ nm}$ größer als bei NCD. Auf der Oberfläche sind Inseln und körnige Strukturen mit etwa 200 nm Durchmesser entstanden, welche entsprechend des fehlenden 1. MV-Peak in den HREELS-Messungen keine kristallinen Diamantphasen sind.

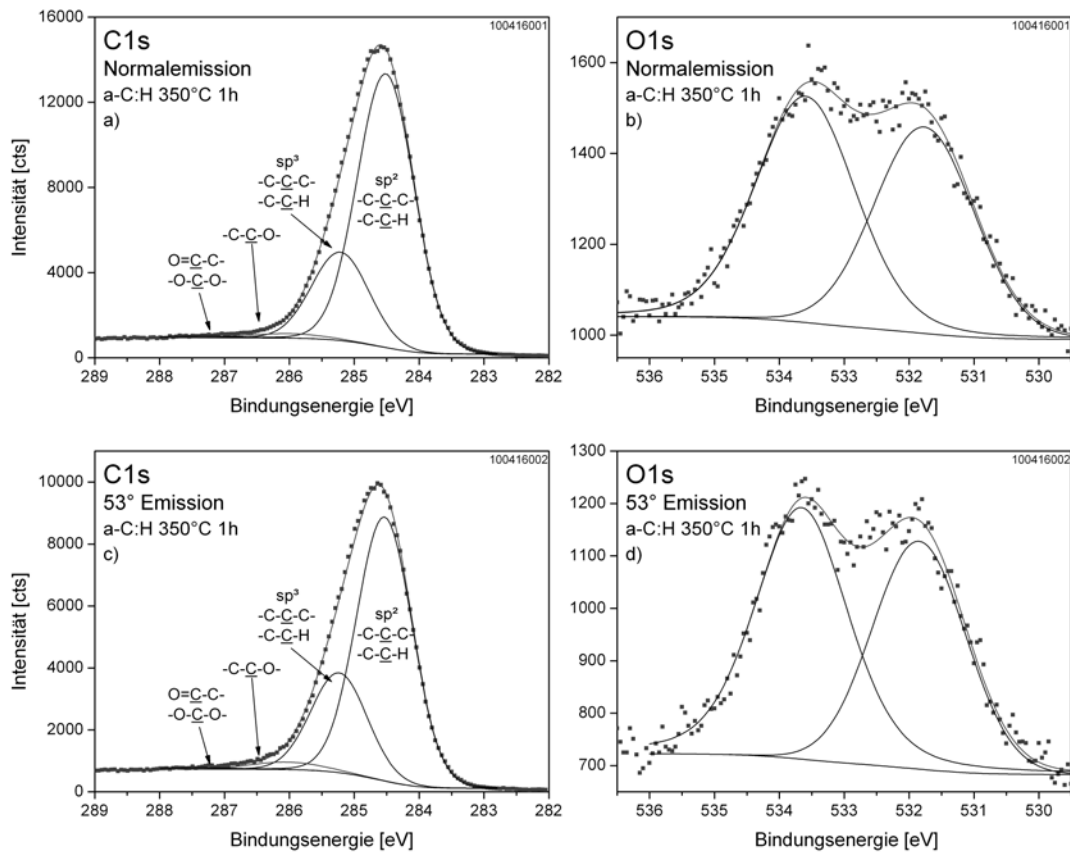


Abbildung 4.41: XPS-Spektren von a-C:H nach Heizprozedur von 350°C für 1 h gemessen in Normalemission (a) C1s sowie (b) O1s und unter 53° Emissionswinkel (c) C1s und (d) O1s. Der relative atomare Sauerstoffanteil ist bei Normalemission geringer. Somit liegt eine Oxidschicht auf der Oberfläche vor. Der Argonanteil ist bei Normalemission höher, was auf Einschlüsse aus Argon vom Wachstumsprozess hindeutet. Das sp^2/sp^3 -Verhältnis ist bei Normalemission (3,10) mit höherer Tiefeninformation geringfügig höher als bei 53°-Emission (2,64).

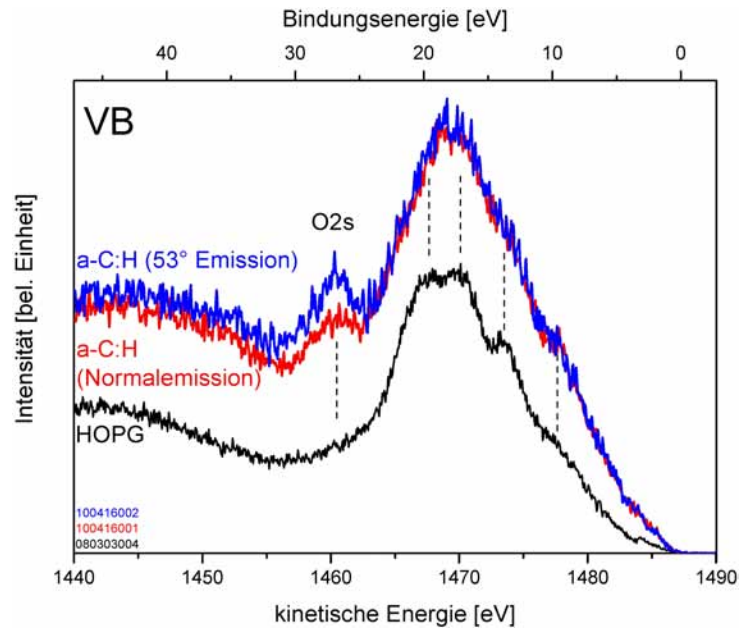


Abbildung 4.42: XPS-Spektren der Valenzbandstrukturen von a-C:H nach Heizprozedur von 350°C für 1 h gemessen bei Normalemission (rote Kurve) sowie bei einem Winkel von 53° zur Probennormalen (blaue Kurve) im Vergleich mit HOPG (53°-Emission, schwarze Kurve). Die elektronischen Eigenschaften von amorphen Kohlenstoffschichten werden im Wesentlichen durch die graphitartigen Anteile bestimmt [45], weshalb die VB-Strukturen ähnlich der von HOPG sind. Bei 53°-Emission ist die O2s-Struktur bei der Bindungsenergie von 27 eV größer, was gleichbedeutend mit Sauerstoffanreicherungen an der Oberfläche ist.

Tabelle 4.8: Relative atomare Anteile von a-C:H (350°C 1 h) gemessen mit XPS bei Normalemission und unter Emissionswinkel von 53°.

Emissionswinkel	C [at%]	O [at%]	Ar [at%]	sp ² /sp ³
0° (Normalemission)	97,0	2,8	0,2	3,10
53° zur Probennormalen	96,2	3,7	0,1	2,64

4.3. UNTERSUCHUNGEN AN WASSERSTOFFHALTIGEM DLC

nahmen getroffen: Wechselwirkungswahrscheinlichkeiten für graphitische und diamantartige $\nu\text{C-H}_x$ Mode sind gleich, Wasserstoff bindet nicht bevorzugt an sp^2 - oder sp^3 -artigen Kohlenstoff. Diese Annahmen sind nötig, um quantitative Vergleiche durchzuführen. Weitere Effekte wie resonante Stoßstreuungen wurden ebenfalls vernachlässigt. Inwieweit diese Annahmen gerechtfertigt sind, muss noch untersucht werden. Diese Ergebnisse stellen somit den experimentellen Befund dar und geben erste Interpretationsmöglichkeiten.

In der folgenden Tabelle 4.9 sind die für die untersuchten Materialsysteme relevanten Schwingungsmoden und Verluststrukturen zusammengefasst. Hierbei stehen δ für Biegeschwingungen (bending), ρ für Pendelbewegungen (rocking), ω für die sogenannte wagging Mode, τ für Torsionsmoden (torsion), tw für Drehungen (twisting) und ν für Streckschwingungen (stretching). In der Literatur wird zusätzlich noch eine γ -Mode verwendet, welche für Biegeschwingungen aus der Ebene heraus (out of plane bending) verwendet werden. Die Indizes a und s stehen für asymmetrische und symmetrische Moden. Anzumerken ist hierbei, dass die symmetrische Biegeschwingungsmode δ_s auch als Scherenschwingungsmode (scissors mode) bezeichnet wird.

Tabelle 4.9: Zuordnung der Verluststrukturen

Mode	ΔE [meV]	ΔE [cm^{-1}]	Messmethode	Referenz
δ, ρ, ω COO, τ C-O, δ CCO	55 - 85	445 - 685	HREELS	[160]
C=C, ρ C-H ₂ ,	90 - 110	730	HREELS	[157, 160]
δ C-D, ω N-H ₂	105 - 110	845 - 885	HREELS	[157, 160]
δ C-O	110	885	HREELS	[157]
ν C-O-C	120	970	HREELS	[157]
ρ C-H ₃ , ν CC	130	1050	HREELS	[160]
δ_s N-H ₃	135	1090	HREELS	[160]
ν C-C	135	1090	HREELS	[157]
ν C-C, tw C-H ₂	145	1170	HREELS	[157, 160]
ν C-O	136 - 155	1095 - 1250	HREELS	[160]
ν C-C	150 - 155	1210 - 1230	HREELS	[157]
D-Mode	165	1332	Raman	[168]
δ COH	155 - 165	1250 - 1330	HREELS	[160]
δ_a C-H ₃ , δ C-H ₂ , ω C-H ₂	170 - 180	1370 - 1450	HREELS	[160, 152]
tw N-H ₂	170 - 180	1370 - 1450	HREELS	[160]
ν COO ⁻	180 - 195	1445 - 1570	HREELS	[157, 160]
$\text{sp}^{1,2,3}$ (amorph)	≈ 180	≈ 1450	Raman	[168]
δ_a N-H ₃ , δ NH ₂	200 - 205	1615 - 1655	HREELS	[160]
ν C=O	215 - 230	1730 - 1855	HREELS	[157, 160]
ν O-D	295 - 325	2380 - 2620	HREELS	[157, 160]
ν C-H _x	355 - 380	2830 - 3065	HREELS, IR, Raman, DFT	[157, 168, 169, 160, 152]
ν_s N-H _{2,3}	395 - 410	3185 - 3305	HREELS	[160]
ν O-H (H-geb. auf Diamant)	400 - 405	3225 - 3265	HREELS	[152]
ν_a N-H _{2,3}	420	3385	HREELS	[160]
ν O-H (frei)	440	3540	HREELS	[157, 160, 152]

4.3.3 Tribologische Eigenschaften von wasserstoffhaltigem DLC

Amorphe Kohlenstoffschichten dienen aufgrund der hohen Abscheiderate, Verschleißbeständigkeit und Härte als Schutzbeschichtungen. Typische Reibungsmessungen sind in den Abbildungen 4.43 und 4.44 gezeigt. Die Kontaktdrücke können entsprechend der Hertzschen Pressung bestimmt werden und sind im Experiment etwa 0,5 GPa. Für Lager und andere mechanische Bauelemente, die über längere Zeit stabil laufen sollen, werden geringere Kontaktdrücke angestrebt, da in diesem Bereich schon nennenswerter Verschleiß beobachtet werden kann.

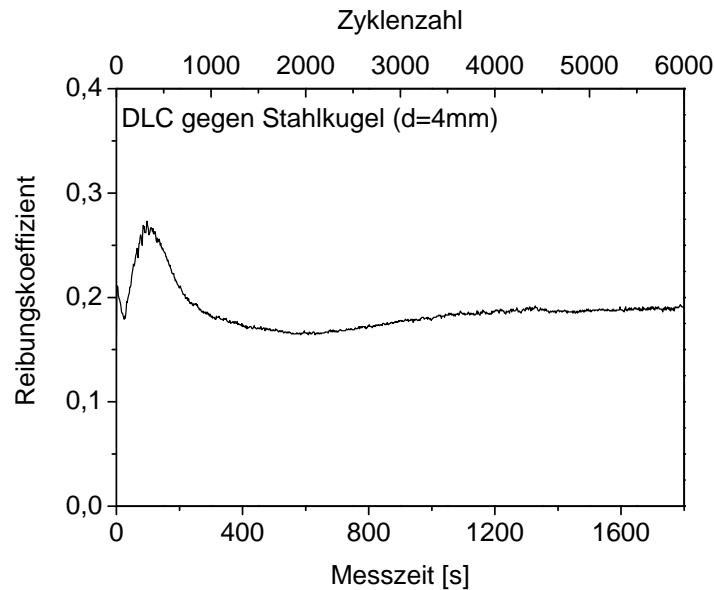


Abbildung 4.43: Reibungsmessung von einer Stahlkugel gegen wasserstoffhaltiges DLC unter Normalbedingungen ($F_N = 0,981 \text{ N}$, $v = 4,1 \text{ cm/s}$) als Funktion von der Zeit.

DLC ist ein Festkörperschmierstoff. Die Wirksamkeit dieser Verschleißschutzschichten basiert darauf, dass diese Schutzschicht zum einen recht hart ist, wodurch der Gegenkörper diese Schicht nicht eindrückt. Dadurch werden großflächige Kontakte vermieden. Zum anderen wird während des Reibungsvorgangs durch die hohen Kontaktdrücke und daraus folgenden hohen Kontakttemperaturen aus dem metastabilen diamantartigen Kohlenstoff eine thermodynamisch begünstigte, graphitartige und somit leicht scherbare Schutzschicht gebildet [55, 56]. Diese sogenannte Transferschicht benetzt auch den Gegenkörper und reduziert somit die Scherspannung in Reibungsrichtung, sodass Körper und Gegenkörper aneinander abgleiten können. Das System ist geschmiert. Ein ungeschmiertes System würde bei diesen Kontaktdrücken stark verschleifen und dadurch bedingt würde der Reibungskoeffizient stark ansteigen. Im gezeigten Experiment ist der Reibungskoeffizient für a-C:H gegen Stahl nach einer Einlaufphase von etwa 800 Zyklen über die gemessenen 6000 Zyklen stabil bei 0,2. Ein geringer Anstieg des Reibwertes nach der Einlaufphase deutet auf geringen Verschleiß und damit bedingten Anstieg der Kontaktfläche hin. Bei der Reibung einer Siliziumnitridkugel gegen a-C:H findet ebenfalls ein Einlauf während der ersten 1000 Zyklen statt. Danach werden ebenfalls stabile Reibwerte unter 0,15 über die gemessenen 6000 Zyklen erreicht. Auch hier deutet ein leichter Anstieg des Reibwertes auf geringen Verschleiß hin. Entsprechend den spektroskopischen Untersuchungen ist der diamantartige Anteil an der Oberfläche vom a-C:H höher als im Volumen. Eine graphitartige Oberfläche ist allerdings erwünscht. Hier wäre interessant, ob durch das zusätzliche Heizen des oberflächennahen Bereichs beispielsweise mit einem Laser eine graphitartige Deckschicht erzeugt werden kann, die gleichzeitig das Einlaufverhalten der DLC-geschmierten Tribosysteme im Reibungsvorgang zeitlich verkürzen könnte. Durch den Vergleich der beiden Reibpaarungen haben sich trotz der Festkörperschmierung mit a-C:H zwei verschiedene Reibwerte ergeben. Da bei der idealen Festkörperschmierung die auftretenden Reibungskräfte und somit der Reibungskoeffizient durch die Transferschicht

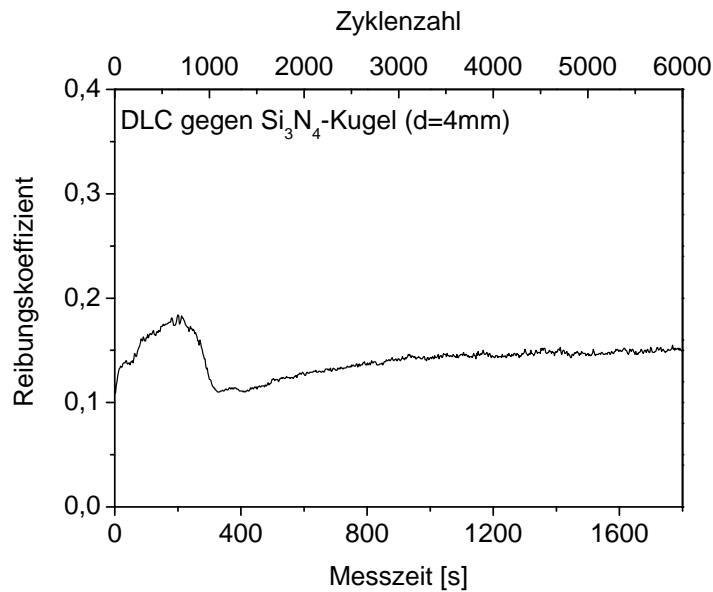


Abbildung 4.44: Reibungsmessung von einer Siliziumnitridkugel gegen wasserstoffhaltiges DLC unter Normalbedingungen ($F_N = 0,981 \text{ N}$, $v = 5,0 \text{ cm/s}$) als Funktion von der Zeit.

bestimmt wird, scheint es so, dass dieser Transferfilm unterschiedlich stark die Reibpartner benetzt. Auf Siliziumnitrid haftet der Transferfilm unter den gegebenen Bedingungen entsprechend den Messungen besser als auf Stahl, sodass Siliziumnitrid der bessere Reibpartner ist. Auch das Benetzungsverhalten von Wasser auf die Reibpartner könnte einen wesentlichen Einfluss auf die Reibwerte haben [170]. Bei dieser Diskussion wurden allerdings eine Vielzahl an Parametern wie beispielsweise die Reibgeschwindigkeit und der Verschleiß vernachlässigt. Eine Betrachtung weiterer tribologisch relevanter Parameter wie beispielsweise Luftfeuchtigkeit, Temperatur, Gleitgeschwindigkeit, Rauheitswerte des Gegenkörpers, usw. in Verbindung mit oberflächenanalytischen Messmethoden wie XPS und HREELS könnte helfen, das Haftverhalten des Transferfilms auf der Oberfläche des Gegenkörpers besser zu verstehen und aus den gewonnenen Ergebnissen optimierte Reibungssysteme zu erstellen.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden oberflächenanalytische Untersuchungen an kohlenstoffbasierten Materialien durchgeführt und die Zusammensetzungen der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche bestimmt. Zum einen wurden die Polymere Cellulose, Lignin sowie holzbasierte Mischpolymere für die Anwendung als Grundmaterialien für Bipolarplatten von Direktmethanolbrennstoffzellen geprüft. Zum anderen wurden Kohlenstoffbeschichtungen aus nanokristallinem Diamant und amorphem Kohlenstoff für Anwendungen als elektronische Bauelemente sowie als Verschleißschuttschichten untersucht.

5.1 Cellulose, Lignine und holzbasierte Polymere

Cellulose degradiert signifikant bei Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen (Elektronenenergie 1500 eV, 22 h, 0,1 μ A). Es kommt zu einer Braunfärbung der bestrahlten Fläche und im EELS-Spektrum entstehen zusätzliche Verluststrukturen bei 2 eV bis 10 eV.

Cellulose und Lignin laden sich bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlung elektrisch stark auf. Mit einem Neutralisator kann diese Aufladung durch Optimierungen von Geometrieparametern sowie Emissionsstrom und Emissionsenergie des Neutralisators kompensiert werden.

Durch die Pyrolyse bei 1200°C graphitisieren Cellulose, Lignin und Arboform® und bilden leitfähige Strukturen. Durch die Pyrolyse kommt es unter anderem zu Blasenbildung und Verzug.

Es bilden sich zwei Hauptkomponenten des Sauerstoffs nach der Pyrolyse, die Einfach- und Zweifachbindungen des Sauerstoffs zu Kohlenstoff zugeordnet werden können. Für Cellulose und Lignin ist der Anteil an Sauerstoffdoppelbindungen nach der Pyrolyse bei 1200°C im Vergleich zu den Einfachbindungen höher.

Messungen der Rumpfniveauspektren, Valenzbandstrukturen, EELS-Spektren sowie XRD-Messungen belegen, dass sich durch die Pyrolyse von Cellulose, Lignin und holzbasierten Polymergemischen graphitähnliche Strukturen bilden. Hierbei scheint die Ordnung der graphitartigen Strukturen in Richtung der π -Bindungen gestört zu sein.

Durch zusätzlichen Einbau von Kohlenstofffasern in die Arboform®-Matrix vor der Pyrolyse kann die mechanische Stabilität und elektrische Leitfähigkeit des Pyrolyseproduktes signifikant erhöht werden. Durch die Ausrichtung der Kohlenstofffasern während des Spritzgussverfahrens bildet sich ein Polymergemisch (F45+CF) mit anisotropen Eigenschaften.

Berechnungen der Zustandsdichten von Cellulose- und Ligninmolekülen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie ermöglichen, die gemessenen Valenzbandstrukturen den entsprechenden funktionellen Gruppen im Polymer zuzuordnen. Hierbei hat sich entgegen dem Stand der Literatur gezeigt, dass die VB-Struktur bei einer Bindungsenergie von 6 eV bis 8 eV hauptsächlich dem Sauerstoff zugeordnet werden kann.

Die Pyrolyseprodukte von Cellulose und Lignin reagieren nicht mit Methanol unter den gemessenen Bedingungen im Ultrahochvakuum.

Polymergemische aus Cellulose und Lignin erfüllen die Voraussetzungen als Grundmaterialien für Bipolarplatten von Direktmethanolbrennstoffzellen. Holzbasierte Bipolarplatten konnten erfolgreich getestet und auftretende Verunreinigungen im Grundmaterial mit XPS identifiziert werden.

5.2 Nanokristalliner Diamant

Thermisch induzierte Veränderungen von NCD konnten detektiert werden. Ein Heizprozess bei 350°C über längere Zeit genügt zur Reinigung der NCD-Schichten von Adsorbaten. Bei einem Heizprozess von 950°C desorbiert Sauerstoff vollständig und die Oberfläche graphitisiert, bei 1050°C desorbiert Wasserstoff vollständig. Graphitisierung und Oberflächenrekonstruktionen finden an den Korngrenzen statt.

Oxidation von NCD erzeugt graphitartige Phasen. C=C Bindungen werden aufgebrochen und oxidiert. Im HREELS-Spektrum wird der 1. Mehrfachverlustpeak des Diamants gedämpft.

Durch Heizprozesse bei 900°C werden auf oxidierten und wasserstoffterminierten NCD trotz kompletter Desorption von Sauerstoff und fast vollständiger Desorption von Wasserstoff unterschiedliche Oberflächenrekonstruktionen erreicht.

Durch verschiedene Oxidationsprozesse wurden voneinander abweichende Zusammensetzungen, Rauheiten sowie Anteile an den funktionellen Gruppen gemessen. Elektrochemisch oxidiertes NCD hat im Vergleich zu den anderen Methoden den höchsten Sauerstoffanteil. Durch Oxidation im O-Plasma werden relativ hohe Anteile an Etherbindungen (-C-O-C-) mit geringen Anteilen an O-H Gruppen erreicht.

Eine in der Literatur kontrovers diskutierte Verluststruktur bei 180 meV kann auf die Oxidation von Diamant zurückgeführt werden. Eine Zuordnung zur dipolinduzierten C-H_x Deformationsschwingung (δ_s Scherschwingung, δ_a antisymmetrische Biegeschwingung).

5.3 Wasserstoffhaltiger, amorpher Kohlenstoff

Wasserstoffhaltiger, amorpher Kohlenstoff (DLC) kann mit XPS und HREELS charakterisiert werden. Die Abwesenheit der C-C Mehrfachverlustpeaks ist ein Indiz für die geringe Kristallinität des Materials.

Durch die Messungen mit HREELS und XPS bei unterschiedlichen Informationstiefen gibt es deutliche Hinweise darauf, dass es an der Oberfläche vom DLC zu einer Anreicherung von diamantartigen Phasen gekommen ist. Diese Anreicherung könnte durch den Wachstumsprozess hervorgerufen worden sein.

Wasserstoffhaltiger, amorpher Kohlenstoff (DLC) eignet sich als Reibpartner in verschiedenen Tribosystemen auch bei höheren Kontaktdrücken (mittlerer Kontaktdruck etwa 0,5 GPa, maximaler Kontaktdruck etwa 0,8 GPa). Eine Vorbehandlung der DLC-Oberfläche beispielsweise durch Heizprozesse könnte eine Graphitisierung der angereicherten diamantartigen Phasen bewirken und somit den Einlauf des Tribosystems sowie dessen Initialverschleiß verringern.

Kapitel 6

Ausblick

Die Untersuchungen der Valenzbandstruktur von Cellulose sind bei der Struktur um 8 eV im Widerspruch zur Berechnung von Danielache et al. [117]. Weitere Berechnungen mit zudem komplexeren Cellulosestrukturen und Faserbündeln sollten durchgeführt werden, um diesen Widerspruch zu klären. Die Erstellung komplexerer Ligninmoleküle sowie das Berechnen von Ligninfragmenten mit desorbierten Randgruppen mit Hilfe der DFT könnte helfen, genauere Pyrolysemodelle zu entwickeln oder vorhandene Modelle zu verbessern. Auch hier wäre es denkbar, Cellulose-Lignin-Mischungen zu berechnen.

Die prinzipielle Machbarkeit der Erstellung von funktionstauglichen Bipolarplatten durch die Pyrolyse von holzbasierten Polymeren konnte nachgewiesen werden. Hierbei wären die Umsetzung von nachfolgenden Reinigungsschritten sowie anschließende Langzeittests der Brennstoffzellen erstrebenswert, um die Laborversuche abzuschließen. Wenn diese Untersuchungen Erfolg haben sollten, dann könnten sich holzbasierte Bipolarplatten für die Direktmethanolbrennstoffzelle am Markt etablieren. Eine Nutzung der leitfähigen Bauelemente in anderen Anwendungen wie beispielsweise in Batterien könnte ebenfalls in Erwägung gezogen werden.

Nanokristalliner Diamant wird schon von mehreren Gruppen erfolgreich mit Proteinen funktionalisiert. Weitere Untersuchungen auch in Kombination mit den gewonnenen Ergebnissen über die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche nach den verschiedenen Präparationsschritten könnten helfen, andere Moleküle an die Oberfläche zu binden sowie höhere Anteile auf der Oberfläche zu funktionalisieren.

Für tribologische Anwendungen wäre es interessant, Reibungsversuche mit nanokristallinen Diamantschichten unterschiedlicher Körnungen durchzuführen. Da Diamant aufgrund seiner hohen Härte eine hohe Verschleißfestigkeit besitzt, könnten daraus wertvolle Aussagen über Reibung und Verschleiß auf der Nanoskala getroffen werden.

Die Anreicherung einer diamantartigen Phase auf wasserstoffhaltigem DLC sollte durch weitere Messungen mit anderen Methoden untermauert werden. Sollten auch andere Messungen diese These bestätigen, könnten Wachstumsmodelle entwickelt und/oder experimentell belegt werden.

Der große Vorteil der amorphen Kohlenstoffbeschichtungen gegenüber den kristallinen Beschichtungen ist die hohe Wachstumsrate, weswegen vornehmlich DLC als Verschleißschuttschichten verwendet werden. Eine oberflächennahe Graphitisierung vor der Durchführung von Reibungsexperimenten könnte genutzt werden, um den Initialverschleiß zu verringern sowie das Einlaufverhalten zu verkürzen. Dadurch könnten Lager und Führungen durch Beschichtung mit DLC verschleißbeständiger und stabiler gemacht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] P. W. Atkins and L. Jones. *Chemie - einfach alles*. WILEY-VCH Verlag Weinheim, 2006.
- [2] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris. *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2001.
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162, 1985.
- [4] P. W. Fowler and D. E. Manolopoulos. *An atlas of fullerenes*. Clarendon Press Oxford, 1995.
- [5] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nat. Mater.*, 6:183, 2007.
- [6] A. Bostwick, J. McChesney, T. Ohta, E. Rotenberg, Th. Seyller, and K. Horn. Experimental studies of the electronic structure of graphene. *Prog. Surf. Sci.*, 84:380, 2009.
- [7] M. S. Dresselhaus. Nanotubes: a step in synthesis. *Nat. Mater.*, 3:665, 2004.
- [8] M. Freitag. Graphene: nanoelectronics goes flat out. *Nat. Nanotechnol.*, 3:455, 2008.
- [9] F. Schwierz. Graphene transistors. *Nat. Nanotechnol.*, 5:487, 2010.
- [10] W. Lu and C. M. Lieber. Nanoelectronics from the bottom up. *Nat. Mater.*, 6:841, 2007.
- [11] P. Avouris, Z. Chen, and V. Perebeinos. Carbon-based electronics. *Nat. Nanotechnol.*, 2:605, 2007.
- [12] N. Dubrovinskaia, V. L. Solozhenko, N. Miyajima, V. Dmitriev, O. O. Kurakevych, and L. Dubrovinsky. Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: Noncarbon material has reached diamond hardness. *Appl. Phys. Lett.*, 90:101912, 2007.
- [13] J. E. Mark. *Polymer data handbook*. Oxford University Press, 1995.
- [14] E. A. Ekimov, E. D. Sidorov, V. A. and Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson, and S. M. Stishov. Superconductivity in diamond. *Nature*, 428:542, 2004.
- [15] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71(9):622, 2004.
- [16] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikström, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, and G. A. Scarsbrook. High Carrier Mobility in Single-Crystal Plasma-Deposited Diamond. *Science*, 297:1670, 2002.
- [17] A. Hermann, T. Chaudhuri, and P. Spagnol. Bipolar plates for PEM fuel cells: A review. *Int. J. Hydrogen Energy*, 30:1297, 2005.
- [18] M. P. Hogarth and G. A. Hards. Direct methanol fuel cells: technological advances and further requirements. *Platinum Met. Rev.*, 40(4):150, 1996.
- [19] G. A. Olah, A. Goeppert, and G. K. S. Plakash. *Beyond oil and gas: the methanol economy*. Wiley-VCH, 2005.

- [20] H. Tsuchiya and O. Kobayashi. Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve. *Int. J. Hydrogen Energy*, 29:985, 2004.
- [21] E. Middelmann, W. Kout, B. Vogelaar, J. Lenssen, and E. de Waal. Bipolar plates for PEM fuel cells. *J. Power Sources*, 118:44, 2003.
- [22] F. Mighri, M. A. Huneault, and M. F. Champagne. Electrically conductive thermoplastic blends for injection and compression molding of bipolar plates in the fuel cell application. *Polym. Eng. Sci.*, 44, 2004.
- [23] H. Nägele, J. Pfitzer, C. Lehnberger, H. Landeck, K. Birkner, U. Viebahn, W. Scheel, R. Schmidt, M. Hagelüken, and J. Müller. Renewable resources for use in printed circuit boards. *Circuit World*, 31(2):26, 2005.
- [24] TECNARO GmbH. www.tecnaro.de.
- [25] T. Hänsel, A. Comouth, N. Zydziak, E. Bosch, C. Hübner, C. Ruf, A. Kauffmann, J. Pfitzer, R. Staneva, P. Denner, S. I.-U. Ahmed, S. Krischok, and J. A. Schaefer. ArboPyr: Material- und Verfahrensanalyse zur Erzeugung von Kohlenstoffstrukturen in naturfasergefüllten Polymeren für den Einsatz in der Brennstoffzellentechnik. *Energietechnik*, 66:121, 2007.
- [26] C. J. H. Wort and R. S. Balmer. Diamond as an electronic material. *Mater. Today*, 11(1-2):22, 2008.
- [27] F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. VanVechten, and D. E. Eastman. Quantum photoyield of diamond(111) - A stable negative- affinity emitter. *Phys. Rev. B*, 20(2):624, 1979.
- [28] S. Kono, M. Shiraishi, T. Goto, T. Abukawa, M. Tachiki, and H. Kawarada. An electron-spectroscopic view of CVD diamond surface conductivity. *Diamond Relat. Mater.*, 14:459, 2005.
- [29] D. Takeuchi, S.-G. Ri, H. Kato, C. E. Nebel, and S. Yamasaki. Negative electron affinity on hydrogen terminated diamond. *Phys. Stat. Sol. A*, 202:2098, 2005.
- [30] J. A. Garrido, T. Heimbeck, and M. Stutzmann. Temperature-dependent transport properties of hydrogen-induced diamond surface conductive channels. *Phys. Rev. B*, 71:245310, 2005.
- [31] A. Helwig, G. Müller, O. Weidemann, A. Härtl, J. A. Garrido, and M. Eickhoff. Gas sensing interactions at hydrogenated diamond surfaces. *IEEE Sens. J.*, 7(9):1349, 2007.
- [32] C. Mer-Calfati, N. Habka, A. Ben-Younes, M.-A. Pinault, J. Barjon, and P. Bergonzo. High surface smoothening of diamond HPHT (100) substrates. *Phys. Stat. Sol. A*, 9:1955, 2009.
- [33] N. Yang, H. Uetsuka, O. A. Williams, E. Osawa, N. Tokuda, and C. E. Nebel. Vertically aligned diamond nanowires: Fabrication, characterization, and application for DNA sensing. *Phys. Stat. Sol. A*, 9:2048, 2009.
- [34] J. Achard, F. Silva, O. Brinza, X. Bonnin, V. Mille, R. Issaoui, M. Kasu, and A. Gicquel. Identification of etch-pit crystallographic faces induced on diamond surface by H₂/O₂ etching plasma treatment. *Phys. Stat. Sol. A*, 9:1949, 2009.
- [35] O. Babchenko, A. Kromka, K. Hruska, M. Kalbacova, A. Broz, and M. Vanecek. Fabrication of nano-structured diamond films for SAOS-2 cell cultivation. *Phys. Stat. Sol. A*, 9:2033, 2009.
- [36] D. Takeuchi, M. Ogura, N. Tokuda, H. Okushi, and S. Yamasaki. Doping-induced changes in the valence band edge structure of homoepitaxial B-doped diamond films below Mott's critical density. *Phys. Stat. Sol. A*, 9:1991, 2009.
- [37] T. Makino, S. Tanimoto, H. Kato, N. Tokuda, M. Ogura, D. Takeuchi, K. Oyama, H. Ohashi, H. Okushi, and S. Yamasaki. Diamond Schottky p-n diode with high forward current density. *Phys. Stat. Sol. A*, 9:2086, 2009.

- [38] W. Deferme, G. Tanasa, J. Amir, K. Haenen, M. Nesládek, and C. F. J. Flipse. The role of (sub)-surface oxygen on the surface electronic structure of hydrogen terminated (100) CVD diamond. *Diamond Relat. Mater.*, 15:687, 2006.
- [39] K. Subramanian, W. P. Kang, and J. L. Davidson. A monolithic nanodiamond lateral field emission triode. *Phys. Stat. Sol. A*, 9:2074, 2009.
- [40] A. Broz, V. Baresova, A. Kromka, B. Rezek, and M. Kalbacova. Strong influence of hierarchically structured diamond nanotopography on adhesion of human osteoblasts and mesenchymal cells. *Phys. Stat. Sol. A*, 9:2038, 2009.
- [41] A. Härtl, E. Schmich, J. A. Garrido, J. Hernando, S. C. R. Catharino, S. Walter, P. Feulner, A. Kromka, D. Steinmüller, and M. Stutzmann. Protein-modified nanocrystalline diamond thin films for biosensor applications. *Nat. Mater.*, 3:736, 2004.
- [42] B. Sun, S. E. Baker, J. E. Butler, H. Kim, J. N. Russel Jr., L. Shang, K.-Y. Tse, W. Yang, and R. J. Hamers. Covalent molecular functionalization of diamond thin-film transistors. *Diamond Relat. Mater.*, 16:1608, 2007.
- [43] J. Yeh and I. Lindau. Atomic Subshell Photoionization Cross-sections and Asymmetry Parameters: $1 < Z < 103$. *At. Data Nucl. Data Tables*, 32:1–155, 1985.
- [44] L. K. Bigelow and M. P. D'Evelyn. Role of surface and interface science in chemical vapor deposition diamond technology. *Surf. Sci.*, 500:986, 2002.
- [45] J. Robertson. Comparison of diamond-like carbon to diamond for applications. *Phys. Status Solidi A*, 205:2233, 2008.
- [46] A. Grill. Diamond-like carbon: state of the art. *Diamond Relat. Mater.*, 8:428, 1999.
- [47] T. Bauer, M. Schreck, H. Sternschulte, and B. Stritzker. High growth rate homoepitaxial diamond deposition on off-axis substrates. *Diamond Relat. Mater.*, 14:266, 2005.
- [48] J. Robertson. Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng., R*, 37:129, 2002.
- [49] V. Prabhakaran and F. E. Talke. Wear and hardness of carbon overcoats on magnetic recording sliders. *Wear*, 243:18, 2000.
- [50] A. C. Ferrari. Diamond-like carbon for magnetic storage disks. *Surf. Coat. Technol.*, 180-181:190, 2004.
- [51] R. Hauert. An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications. *Tribol. Int.*, 37(11-12):991, 2004.
- [52] N. Savvides and T. J. Bell. Hardness and elastic modulus of diamond and diamond-like carbon films. *Thin Solid Films*, 228:289, 1993.
- [53] B. Bhushan. *Introduction to tribology*. John Wiley & Sons, 2002.
- [54] H. Czichos and K.-H. Habig. *Tribologiehandbuch*. Vieweg+Teubner Verlag, 2010.
- [55] A. Erdemir. The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films. *Surf. Coat. Technol.*, 146-147:292, 2001.
- [56] H. Ronkainen and K. Holmberg. *Environmental and thermal effects on the tribological performance of DLC coatings*. in Tribology of diamond-like carbon films von C. Donnet und A. Erdemir, Springer Science + Business Media, 2008.
- [57] Y. Liu, J. A. Schaefer, and G. Jäger. Materials, bearings, and lubricants for nanopositioning. *Tech. Mess.*, 73:500, 2006.

- [58] M. Marx-Figini and G. V. Schulz. Zur Biosynthese von Cellulose. *Naturwissenschaften*, 53(18):466, 1966.
- [59] A. Comouth. *Oberflächenanalytische Untersuchungen an Kohlenstoffstrukturen aus natürlichen Holzbestandteilen für den Einsatz in der Brennstoffzellentechnik*. Diplomarbeit TU Ilmenau, 2008.
- [60] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers. Dissolution of Cellose with Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:4974, 2002.
- [61] H. Leipner. *Salzhydratschmelzen als Lösemedien für Cellulose und Cellulosederivate*. Dissertation TU Freiberg, 2002.
- [62] H. Nitz. *Thermoplastische Compounds auf Basis des nachwachsenden Rohstoffes Lignin*. Dissertation Universität Freiburg i. Br., 2001.
- [63] J. Hegner, K. C. Pereira, B. DeBoef, and B. L. Lucht. Conversion of cellulose to glucose and levulinic acid via solid-supported acid catalysis. *Tetrahedron Lett.*, 51:2356, 2010.
- [64] L. Dupont, J. Bouanda, J. Ghanbaja, J. Dumonceau, and M. Aplincourt. Use of analytical microscopy to analyze the speciation of copper and chromium ions onto a low-cost biomaterial. *J. Colloid Interface Sci.*, 279:418, 2004.
- [65] J. Drogenik, M. Gaberscek, R. Dominko, F. W. Poulsen, M. Mogensen, S. Pejovnik, and J. Jamnik. Cellulose as a binding material in graphitic anodes for Li ion batteries: a performance and degradation study. *Electrochim. Acta*, 48:883, 2003.
- [66] C. Torri, I. G. Lesci, and D. Fabbri. Analytical study on the pyrolytic behaviour of cellulose in the presence of MCM-41 mesoporous materials. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85:192, 2009.
- [67] M. Nogi, S. Iwamoto, A. N. Nakagaito, and H. Yano. Optically Transparent Nanofiber Paper. *Adv. Mater.*, 20:1, 2009.
- [68] M. Micic, J. Orbulescu, K. Radotic, M. Jeremic, G. Sui, Y. Zheng, and R. M. Leblanc. ZL-DHP lignin model compound at the air-water interface. *Biophys. Chem.*, 99:55, 2002.
- [69] M.-F. Dignac, N. Pechot, M. Thevenot, C. Lapierre, H. Bahri, G. Bardoux, and C. Rumpel. Isolation of soil lignins by combination of ball-milling and cellulolysis: Evaluation of purity and isolation efficiency with pyrolysis/GC/MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85:426, 2009.
- [70] R. Bayerbach and D. Meier. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). Part IV: Structure elucidation of oligomeric molecules. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85:98, 2009.
- [71] G. M. Irvine. The significance of the glass transition of lignin in thermomechanical pulping. *Wood Sci. Technol.*, 19:139, 1985.
- [72] V. M. Roberts. *Homogeneous and heterogeneous catalyzed hydrolysis of lignin*. Dissertation TU München, 2008.
- [73] P. Girods, A. Dufour, Y. Rogaume, C. Rogaume, and A. Zoulalian. Comparison of gasification and pyrolysis of thermal pre-treated wood board waste. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85:171, 2009.
- [74] V. P. Saraf and W. Glasser. Engineering plastics from lignin. III. structure property relationships in solution cast polyurethane films. *J. Appl. Polym. Sci.*, 29:1831, 1984.
- [75] M. A. Jackson, D. L. Compton, and A. A. Boateng. Screening heterogeneous catalysts for the pyrolysis of lignin. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85:226, 2009.
- [76] N. Othman, S. K. Kamarudin, M. N. Md. Yunus, S. R. S. Abdullah, and Z. Yaakob. CO₂ production from degraded woods via a novel integrated pyrolysis-combustion process. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85:72, 2009.

- [77] J. M. Encinar, F. J. Beltrán, A. Ramiro, and J. F. González. Pyrolysis/gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: influence of variables. *Fuel Process. Technol.*, 55:219, 2004.
- [78] C. Kittel. Einführung in die Festkörperphysik. Oldenbourg Verlag München Wien, 2002.
- [79] Sh. Michaelson and A. Hoffman. Hydrogen in nano-diamond films. *Diamond Relat. Mater.*, 14:470, 2005.
- [80] F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, and L. Ley. Origin of surface conductivity in diamond. *Phys. Rev. B*, 85(16):3472, 2000.
- [81] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids. *Surf. Interface Anal.*, 1(1):2, 1979.
- [82] H. Stroppe. *Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften*. Fachbuchverlag Leipzig, 1999.
- [83] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [84] H. Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2001.
- [85] H. Ibach and D. L. Mills. *Electron Energy Loss Spectroscopy and surface Vibrations*. Academic Press London, 1982.
- [86] W. L. Schaich. Long-range scattering of electrons by phonons at metal surfaces. *Phys. Rev. B*, 24(2):686, 1981.
- [87] R. J. Koch. *Graphene Formation on Different Materials Studied by HREELS, STM, XPS, LEED and UPS*. Masterarbeit TU Ilmenau, 2009.
- [88] V. M. Polyakov, F. S. Tautz, S. Sloboshanin, J. A. Schaefer, A. S. Usikov, and B. J. Ber. Surface plasmons at MOCVD-grown GaN (000 $\bar{1}$). *Semicond. Sci. Technol.*, 13:1396, 1998.
- [89] P. Lorenz, T. Haensel, R. Gutt, R. J. Koch, J. A. Schaefer, and S. Krischok. Analysis of polar GaN surfaces with photoelectron and high resolution electron energy loss spectroscopy. *Phys. Stat. Sol. B*, in print, 2010.
- [90] T. Balster. *Untersuchungen an reinen und mit Wasserstoff bedeckten SiC(100)-Oberflächen mit Hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie*. Forschungszentrum Jülich, 2000.
- [91] R. E. Palmer and P. J. Rous. Resonances in electron scattering by molecules on surfaces. *Rev. Mod. Phys.*, 64:383, 1992.
- [92] G. Apai, W.P. McKenna, P. Akavoor, and L.L. Kesmodel. HREELS detection of resonance electron scattering in oriented polytetrafluoroethylene films. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 73:R5, 1995.
- [93] T. Shimanouchi. Tables of molecular vibrational frequencies. Consolidated volume II. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 6(3):993, 1977.
- [94] Omicron NanoTechnology GmbH. *The UHV AFM/STM users guide - Version 2.0*. 2000.
- [95] M. Himmerlich. *Surface characterization of indium compounds as functional layers for (opto)electronic and sensoric applications*. Dissertation TU Ilmenau, 2008.
- [96] P. Lorenz. *Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften von polaren Galliumnitrid-Schichten*. Dissertation TU Ilmenau, 2010.
- [97] SPECS GmbH. *Manual SPECS DELTA 0.5*. SPECS GmbH, 1995.

- [98] Toho Tenax Europe GmbH. www.tohotenax-eu.com.
- [99] J. A. Schaefer. *Endbericht: Material- und Verfahrensanalyse zur Erzeugung von Kohlenstoffstrukturen in naturfasergefüllten Polymeren für den Einsatz in der Brennstoffzellentechnik - ARBOPYR-NET* -. TU Ilmenau, 2009. bereitgestellt von TIB Hannover.
- [100] rho-BeSt coating Hartstoffbeschichtungs GmbH. www.rhobest.com.
- [101] P. Achatz, J. A. Garrido, M. Stutzmann, O. A. Williams, D. M. Gruen, A. Kromka, and D. Steinmüller. Optical properties of nanocrystalline diamond thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 88:101908, 2006.
- [102] D. M. Gruen. Nanocrystalline Diamond Films. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 29:211, 1999.
- [103] T. Haensel, S. I.-U. Ahmed, J. Uhlig, R. J. Koch, J. A. Garrido, M. Stutzmann, and J. A. Schaefer. Interaction of hydrogen and oxygen with nanocrystalline diamond surfaces. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1203:J17–44, 2010.
- [104] T. Hänsel. *Tribologische Eigenschaften verschiedener Kohlenstoffschichten unter Vakuumbedingung und kontrollierten Atmosphären*. Diplomarbeit TU Ilmenau, 2007.
- [105] Advanced Ceramics. <http://www.advceramics.com/>.
- [106] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.*, 98(45):11623, 1994.
- [107] G. Beamson and D. Briggs. *The XPS of polymers database*. Surface Spectra, Manchester, 1998.
- [108] L. Klarhöfer, B. Roos, W. Viöl, S. Dieckhoff, V. Kempter, and W. Maus-Friedrichs. Valence band spectroscopy on lignin. *Holzforschung*, 62:688, 2008.
- [109] F. Karadas, G. Ertas, and S. Suzer. Differential charging in SiO₂/Si system as determined by XPS. *J. Phys. Chem. B*, 108:1515, 2004.
- [110] M. Dubey, I. Gouzman, S. L. Bernasek, and J. Schwartz. Characterization of Self-Assembled Organic Films Using Differential Charging in X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Langmuir*, 22:4649, 2006.
- [111] T. Haensel, A. Comouth, N. Zydziak, E. Bosch, A. Kauffmann, J. Pfitzer, S. Krischok, J. A. Schaefer, and S. I.-U. Ahmed. Pyrolysis of wood-based polymer compounds. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 87(1):124, 2010.
- [112] J. Cazaux. About the charge compensation of insulating samples in XPS. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 113:15, 2000.
- [113] L.-S. Johansson. Monitoring Fibre Surfaces with XPS in Papermaking Processes. *Microchim. Acta*, 138:217, 2002.
- [114] T. Haensel, A. Comouth, P. Lorenz, S. I.-U. Ahmed, S. Krischok, N. Zydziak, A. Kauffmann, and J. A. Schaefer. Pyrolysis of cellulose and lignin. *Appl. Surf. Sci.*, 255:8183, 2009.
- [115] G. P. López, D. G. Castner, and B. D. Ratner. XPS O 1s binding energies for polymers containing hydroxyl, ether, ketone and ester groups. *Surf. Interface Anal.*, 17:267, 1991.
- [116] L. M. Matuana, J. J. Balatinect, R. N. S. Sodhi, and C. B. Park. Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR Spectroscopy. *Wood Sci. Technol.*, 35:191, 2001.
- [117] S. Danielache, M. Mizuno, S. Shimada, Endo K., T. Ida, K. Takaoka, and E. Z. Kurmaev. Analysis of ¹³C NMR Chemical Shielding and XPS for Cellulose and Chitosan by DFT Calculations Using the Model Molecules. *Polym. J.*, 37:21, 2005.

- [118] H. Hashimoto, A. Ohno, K. Nakajima, M. Suzuki, H. Tsuji, and K. Kimura. Surface characterization of imidazolium ionic liquids by high-resolution Rutherford backscattering spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Surf. Sci.*, 604:464, 2010.
- [119] G. Ilangovan and K. Chandrasekara Pillai. Electrochemical and XPS Characterization of Glassy Carbon Electrode Surface Effects on the Preparation of a Monomeric Molybdate(VI)-Modified Electrode. *Langmuir*, 13:566, 1997.
- [120] T. Xu, S. Yang, J. Lu, Q. Xue, J. Li, W. Guo, and Y. Sun. Characterization of nanocrystalline diamond films implanted with nitrogen ions. *Diamond Relat. Mater.*, 10:1441, 2001.
- [121] H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou, and H. Liu. Tribochemical effects on the friction and wear behaviors of diamond-like carbon film under high relative humidity condition. *Tribol. Lett.*, 19(3):231, 2005.
- [122] K. Endo, S. Koizumi, T. Otsuka, M. Suhara, T. Morohasi, E. Z. Kurmaev, and D. P. Chong. Analysis of XPS and XES of Diamond and Graphite by DFT Calculations Using Model Molecules. *J. Comput. Chem.*, 22(1):102, 2001.
- [123] Z. Wang, J. Cao, and J. Wang. Pyrolytic characteristics of pine wood in a slowly heating and gas sweeping fixed-bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 84:179, 2009.
- [124] K. A. Trick and T. E. Saliba. Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. *Carbon*, 33(11):1509, 1995.
- [125] K. Nishimiya, T. Hata, Y. Imamura, and S. Ishihara. Analysis of chemical structure of wood charcoal by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Wood Sci.*, 44:44, 1998.
- [126] R. Staneva, P. Denner, I. Amed, S. Krischok, J. A. Schäfer, E. Bosch, and A. Kauffmann. Cellulose-based composites as bipolar plates in fuel cells. *Biannual reports 2007/2008 - Institute of micro- and nanotechnologies*, page 63, 2008.
- [127] J.-F. Revol, H. Bradford, J. Giasson, R. H. Marchessault, and D. G. Gray. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *Int. J. Biol. Macromol.*, 14:170, 1992.
- [128] E. Dorrestijn, L. J.J. Laarhoven, I. W.C.E. Arends, and P. Mulder. The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 54:153, 2000.
- [129] E. Desimoni, G. I. Casella, A. Morone, and A. M. Salvi. XPS determination of oxygen-containing functional groups on carbon-fibre surfaces and the cleaning of these surfaces. *Surf. Interface Anal.*, 15:627, 1990.
- [130] R. J. Smiley and W. N. Delgass. AFM, SEM and XPS characterization of PAN-based carbon fibres etched in oxygen plasmas. *J. Mater. Sci.*, 28:3601, 1993.
- [131] Z. R. Yue, W. Jiang, L. Wang, S. D. Gardner, and C. U. Pittman Jr. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon*, 37:1785, 1999.
- [132] S.-K. Ryu, B.-J. Park, and S.-J. Park. XPS Analysis of Carbon Fiber Surfaces-Anodized and Interfacial Effects in Fiber-Epoxy Composites. *J. Colloid Interf. Sci.*, 215:167, 1999.
- [133] A. C. Ferrari, A. Libassi, B. K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L. M. Brown, S. E. Rodil, B. Kleinsorge, and Robertson J. Density, sp³ fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 62(16):11089, 2000.
- [134] C. Jäger, H. Mutschke, and Th. Henning. Optical properties of carbonaceous dust analogues. *Astron. Astrophys.*, 332:291, 1998.

- [135] M. Tachiki, Y. Kaibara, Y. Sumikawa, M. Shigeno, H. Kanazawa, T. Banno, K. S. Song, H. Umezawa, and H. Kawarada. Characterization of locally modified diamond surface using Kelvin probe force microscope. *Surf. Sci.*, 581:207, 2005.
- [136] S. Torrenco, L. Minati, M. Filippi, A. Miotello, M. Ferrari, A. Chiasera, E. Vittone, A. Pasquarelli, M. Dipalo, E. Kohn, and G. Speranza. XPS and UPS investigation of the diamond surface oxidation by UV irradiation. *Diamond Relat. Mater.*, 18:804, 2009.
- [137] S. Michaelson, O. Ternyak, R. Akhvediani, and A. Hoffman. The Impact of Diamond Grain Size on Hydrogen Concentration, Bonding Configuration, and Electron Emission Properties of Polycrystalline-Diamond Films. *Chem. Vap. Deposition*, 14:196, 2008.
- [138] T. Haensel, J. Uhlig, R. J. Koch, S. I.-U. Ahmed, J. A. Garrido, D. Steinmüller-Nethl, M. Stutzmann, and J. A. Schaefer. Influence of hydrogen on nanocrystalline diamond surfaces investigated with HREELS and XPS. *Phys. Status Solidi A*, 206:2022, 2009.
- [139] K. P. Loh, C. W. Lim, X. Gao, D. Qi, and A. T. S. Wee. High resolution electron energy loss and X-ray near edge absorption spectroscopic studies of diamond film functionalised allyl alcohol. *Diamond Relat. Mater.*, 15:711, 2006.
- [140] A. Lafosse, D. Cáceres, M. Bertin, A. Hoffman, and R. Azria. Role of electronic band structure and resonances on electron-scattering. The case of the hydrogenated polycrystalline diamond. *Surf. Sci.*, 587:134, 2005.
- [141] T. Aizawa, T. Ando, M. Kamo, and Y. Sato. High-resolution electron-energy-loss spectroscopic study of epitaxially grown diamond (111) and (100) surfaces. *Phys. Rev. B*, 48(24):18349, 1993.
- [142] M. Portail, I. Forbeaux, N. Papageorgiou, M. Carrère, D. Roy, and J.-M. Layet. Study by HREELS of elementary reactions on graphite surface induced by Ar^+ and H^+ ion bombardment. *Surf. Sci.*, 454-456:384, 2000.
- [143] Z. Qiao, J. Li, N. Zhao, C. Shi, and P. Nash. Graphitization and microstructure transformation of nanodiamond to onion-like carbon. *Scr. Mater.*, 54:225, 2006.
- [144] N. M. Hwang, J. H. Hahn, and D. Y. Yoon. Chemical potential of carbon in the low pressure synthesis of diamond. *J. Cryst. Growth*, 160:87, 1996.
- [145] A. Gaisinskaya, R. Edrei, A. Hoffman, and Y. Feldheim. Planarization of natural single crystal diamond polishing lines by microwave hydrogen plasma. *Phys. Stat. Sol. A*, 9:1960, 2009.
- [146] S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S. O. Kucheyev, and Y. Gogotsi. Control of sp^2/sp^3 carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air. *J. Am. Chem. Soc.*, 128:11635, 2006.
- [147] B. N. J. Persson and J. E. Demuth. Inelastic scattering of slow electrons from Si(111) surfaces. *Phys. Rev. B*, 30(10):5968, 1984.
- [148] J. I. B. Wilson, J. S. Walton, and G. Beamson. Analysis of chemical vapour deposited diamond films by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 121:183, 2001.
- [149] A. F. Azevedo, J. T. Matsushima, F. C. Vicentin, M. R. Baldan, and N. G. Ferreira. Surface characterization of NCD films as a function of sp^2/sp^3 carbon and oxygen content. *Appl. Surf. Sci.*, 255:6565, 2009.
- [150] S. A. Rakha, C. Jiangqing, X. Huihao, Y. Guojun, D. Zhu, and J. Gong. Incorporation of hydrogen in diamond thin films. *Diamond Relat. Mater.*, 18:1247, 2009.
- [151] D. Ballutaud, N. Simon, H. Girard, E. Rzepka, and B. Bouchet-Fabre. Photoelectron spectroscopy of hydrogen at the polycrystalline diamond surface. *Diamond Relat. Mater.*, 15:716, 2006.

- [152] X. Gao, L. Liu, D. Qi, S. Chen, A. T. S. Wee, T. Ouyang, K. P. Loh, X. Yu, and H. O. Moser. Water-Induced Negative Electron Affinity on Diamond (100). *J. Phys. Chem. C*, 112(7):2487, 2008.
- [153] M. A. Henderson. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. *Surf. Sci. Rep.*, 46:1, 2002. siehe Seite 225.
- [154] P. E. Pehrsson, T. W. Mercer, and J. A. Chaney. Thermal oxidation of the hydrogenated diamond (100) surface. *Surf. Sci.*, 497:13, 2002.
- [155] J. Kinsky, R. Graupner, M. Stammel, and L. Ley. Surface vibrations on clean, deuterated, and hydrogenated single crystal diamond(100) surfaces studied by high-resolution electron energy loss spectroscopy. *Diamond Relat. Mater.*, 11:365, 2002.
- [156] A. Laikhtman, A. Lafosse, Y. Le Coat, R. Azria, and A. Hoffman. Interaction of water vapor with bare and hydrogenated diamond film surfaces. *Surf. Sci.*, 551:99, 2004.
- [157] E. P. Pehrsson and T. W. Mercer. Oxidation of heated diamond C(100):H surfaces. *Surf. Sci.*, 460:74, 2000.
- [158] B. D. Thoms, P. E. Pehrsson, and J. E. Butler. A vibrational study of the adsorption and desorption of hydrogen on polycrystalline diamond. *J. Appl. Phys.*, 75(3):1804, 1994.
- [159] M. Stutzmann, J. A. Garrido, M. Eickhoff, and M. S. Brandt. Direct biofunctionalization of semi-conductors: A survey. *Phys. Status Solidi A*, 203(14):3424, 2006.
- [160] A. Lafosse, M. Bertin, A. Domaracka, D. Pliszaka, E. Illenberger, and R. Azria. Reactivity induced at 25 K by low-energy electron irradiation of condensed $\text{NH}_3\text{-CH}_3\text{COOD}$ (1 : 1) mixture. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:5564, 2006.
- [161] K. Okada, T. Aizawa, R. Souda, S. Komatsu, and S. Matsumoto. Vibrational studies of microcrystalline diamond and diamond-like carbon by high resolution electron energy loss spectroscopy. *Diamond Relat. Mater.*, 10:1991, 2001.
- [162] Sh. Michaelson and A. Hoffman. Hydrogen bonding, content and thermal stability in nano-diamond films. *Diamond Relat. Mater.*, 15:486, 2006.
- [163] K. Sreejith, J. Nuwad, and C. G. S. Pillai. Low voltage electrodeposition of diamond like carbon (DLC). *Appl. Surf. Sci.*, 252:296, 2005.
- [164] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn. Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50-2000 eV range. *Surf. Interface Anal.*, 17(13):911, 1991.
- [165] B. Lesiak, A. Jablonski, Prussak Z., and P. Mrozek. Experimental determination of the inelastic mean free path of electrons in solids. *Surf. Sci.*, 223:213, 1989.
- [166] W. H. Gries. A Universal Predictive Equation for the Inelastic Mean Free Pathlengths of X-ray Photoelectrons and Auger Electrons. *Surf. Interface Anal.*, 24(1):38, 1996.
- [167] E. C. Samano, G. Soto, A. Olivas, and L. Cota. DLC thin films characterized by AES, XPS and EELS. *Appl. Surf. Sci.*, 202:1, 2002.
- [168] C.-L. Cheng, C.-F. Chen, W.-C. Shiao, D.-S. Tsai, and K.-H. Chen. The CH stretching features on diamonds of different origins. *Diamond Relat. Mater.*, 14(9):1455, 2005.
- [169] Y.-R. Chen, H.-C. Chang, C.-L. Cheng, C.-C. Wang, and J. C. Jiang. Size dependence of CH stretching features on diamond nanocrystal surfaces: Infrared spectroscopy and density functional theory calculations. *J. Chem. Phys.*, 119(20):10626, 2003.
- [170] M. Suzuki, T. Ohana, and A. Tanaka. Tribological properties of DLC films with different hydrogen contents in water environment. *Diamond Relat. Mater.*, 13:2216, 2004.

Kapitel 7

Anhang

Thesen

- Cellulose degradiert signifikant bei Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen (Elektronenenergie 1500 eV).
- Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Cellulose, Lignin und deren Mischungen mit der röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie wird erst durch die Kompensation der elektrischen Aufladung mittels eines Neutralisators ermöglicht.
- Cellulose, Lignin und Arboform[®] graphitisieren durch die Pyrolyse bei 1200°C und bilden graphitähnliche, leitfähige Strukturen.
- Es bilden sich zwei Hauptkomponenten des Sauerstoffs nach der Pyrolyse. Diese können Einfach- und Zweifachbindungen des Sauerstoffs zum Kohlenstoff zugeordnet werden. Der Anteil an Sauerstoffdoppelbindungen ist nach der Pyrolyse bei 1200°C im Vergleich zu den Einfachbindungen höher.
- Messungen der Rumpfniveauspektren, Valenzbandstrukturen, Elektronenenergieverlustspektroskopie- (EELS) sowie Röntgenbeugungsspektren (XRD) belegen, dass sich durch die Pyrolyse von Cellulose, Lignin und holzbasierten Polymergemischen graphitähnliche Strukturen bilden. Hierbei ist die Ordnung der graphitartigen Strukturen in Richtung der π -Bindungen gestört.
- Der zusätzliche Einbau von Kohlenstofffasern in die Arboform[®]-Matrix vor der Pyrolyse erhöht die mechanische Stabilität und elektrische Leitfähigkeit des Pyrolyseproduktes signifikant.
- Die Zuordnung der funktionellen Gruppen von Cellulose und Lignin zu den gemessenen Valenzbandstrukturen wird durch die Berechnung ihrer Zustandsdichten mittels Dichtefunktionaltheorie ermöglicht. Entgegen dem Stand der Literatur kann die Valenzbandstruktur bei Bindungsenergien von 6 eV bis 8 eV hauptsächlich Sauerstoff zugeordnet werden.
- Die Pyrolyseprodukte von Cellulose und Lignin reagieren nicht mit Methanol im Ultrahochvakuum.
- Polymergemische aus Cellulose und Lignin erfüllen die Voraussetzungen als Grundmaterialien für Bipolarplatten von Direktmethanolbrennstoffzellen. Funktionstüchtige, holzbasierte Bipolarplatten wurden erfolgreich getestet. Verunreinigungen (Natrium, Silizium, Phosphor, Calcium, Stickstoff, Kalium, Eisen, Schwefel, Fluor) im Grundmaterial wurden prozessbegleitend mit XPS identifiziert.
- Thermisch induzierte Veränderungen von nanokristallinem Diamant (NCD) und diamantähnlichem Kohlenstoff (DLC) wurden mit hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) und röntgeninduzierter Photoelektronenspektroskopie (XPS) detektiert. Bei einem Heizprozess von 1050°C desorbiert Wasserstoff vollständig. Die Graphitisierung sowie die Erzeugung von Oberflächenrekonstruktionen finden an den Korngrenzen statt.

-
- Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen des nanokristallinen Diamants werden durch Oxidation aufgebrochen.
 - Durch Heizprozesse bei 900°C werden auf oxidiertem oder wasserstoffterminiertem NCD trotz kompletter Desorption von Sauerstoff und fast vollständiger Desorption von Wasserstoff unterschiedliche Oberflächenrekonstruktionen erreicht.
 - Die chemischen Zusammensetzungen, Rauheiten sowie die Anteile an funktionellen Gruppen auf oxidiertem NCD sind abhängig vom verwendeten Oxidationsprozess. Elektrochemisch oxidiertes NCD hat im Vergleich zu den mit anderen Methoden oxidierten Schichten den höchsten Sauerstoffanteil. Durch Oxidation im O-Plasma werden relativ hohe Anteile an Etherbindungen (-C-O-C-) mit geringen Anteilen an O-H Gruppen realisiert.
 - Eine in der Literatur kontrovers diskutierte Verluststruktur bei 180 meV wird auf oxidiertem Diamant gemessen. Es handelt sich hierbei um dipolinduzierte C-H_x Deformationsschwingungen (Scherenschwingungsmodus δ_s sowie δ_a).
 - Mit HREELS und XPS kann die Anreicherung einer diamantartigen Phase an der DLC-Oberfläche nachgewiesen werden.

Eigene Referenzen

Im Rahmen der wissenschaftlichen Aktivitäten sind die folgenden Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge entstanden.

Veröffentlichungen

- Y. Liu, M. Gubisch, T. Haensel, L. Spiess, M. Scherge, J. A. Schaefer, Tribology of Carbon Nanocomposite Coatings: Influence of Microstructures, 33rd Leeds-Lyon Symposium on Tribology 2006 (Diplomarbeit)
- Y. Liu, M. Gubisch, T. Haensel, L. Spiess, J. A. Schaefer, Evaluation of the friction of WC/C solid lubricating films in vacuum, Tribology International, 39(12) (2006), 1584 (Diplomarbeit)
- T. Hänsel, A. Comouth, N. Zydziak, E. Bosch, C. Hübner, C. Ruf, A. Kauffmann, J. Pfizer, R. Staneva, P. Denner, S. I.-U. Ahmed, S. Krischok, J. A. Schaefer: ArboPyr: Material- und Verfahrensanalyse zur Erzeugung von Kohlenstoffstrukturen in naturfasergefüllten Polymeren für den Einsatz in der Brennstoffzellentechnik Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung, Energietechnik Band 66, (2007), ISBN 978-3-89336-485-5 (nicht referiert)
- T. Haensel, J. Uhlig, R. J. Koch, S. I.-U. Ahmed, J. A. Garrido, D. Steinmüller-Nethl, M. Stutzmann, J. A. Schaefer: Influence of hydrogen on nanocrystalline diamond surfaces investigated with HREELS and XPS, Phys. Status Solidi A, 206 (2009) 2022
- T. Haensel, A. Comouth, P. Lorenz, S. I.-U. Ahmed, S. Krischok, N. Zydziak, A. Kauffmann, J. A. Schaefer: Pyrolysis of cellulose and lignin, Applied Surface Science, 255 (2009) 8183
- T. Haensel, A. Comouth, N. Zydziak, E. Bosch, A. Kauffmann, J. Pfitzer, S. Krischok, J. A. Schaefer, S. I.-U. Ahmed: Pyrolysis of wood-based polymer compounds, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 87 (2010) 124
- T. Haensel, S. I.-U. Ahmed, J. Uhlig, R. J. Koch, J. A. Garrido, M. Stutzmann, and J. A. Schaefer: Interaction of hydrogen and oxygen with nanocrystalline diamond surfaces, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1203 (2010) J17-44
- P. Lorenz, R. Gutt, T. Haensel, M. Himmerlich, J. A. Schaefer and S. Krischok: Interaction of GaN(0001)-2×2 surfaces with H₂O, Phys. Status Solidi C, 7(2) (2010) 169
- K. Kloeckner, M. Himmerlich, R. J. Koch, V. M. Polyakov, A. Eisenhardt, T. Haensel, S. I.-U. Ahmed, S. Krischok, J. A. Schaefer: Electron-phonon-plasmon interaction in MBE-grown indium nitride - A high resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) study, Phys. Status Solidi C, 7(2) (2010) 173
- R. J. Koch, T. Haensel, S. I.-U. Ahmed, Th. Seyller, J. A. Schaefer: HREELS study of graphene formed on hexagonal silicon carbide, Phys. Status Solidi C, 7(2) (2010) 394
- P. Lorenz, T. Haensel, R. Gutt, R. J. Koch, J. A. Schaefer and S. Krischok: Analysis of polar GaN surfaces with photoelectron and high resolution electron energy loss spectroscopy, Phys. Status Solidi B 247(7), (2010) 1658
- S. Ghodbane, T. Haensel, S. Szunerits, D. Steinmüller-Nethl, R. Boukherroub, S. I.-U. Ahmed, J. A. Schaefer: HREELS investigation of the surface of nanocrystalline diamond films oxidized by different processes, akzeptiert zur Veröffentlichung in Langmuir
- T. Haensel, X. Zhang, T. Wüsthoff, X. Zhang, M. Kosinskiy, A. Keppler, S. Krischok, S. I.-U. Ahmed: Kombinierte Fest- und Flüssigschmierung für Nanopositionier- und Nanomessmaschinen, demnächst eingereicht bei Tribologie und Schmierungstechnik

Vorträge

- T. Haensel, Y. Liu, S. I.-U. Ahmed, W. Hild, J. A. Schaefer: Vergleich tribologischer Eigenschaften verschiedener Kohlenstoffschichten unter Luft, Stickstoffatmosphäre und Vakuumbedingung, Tribologiefachtagung der GfT in Göttingen 2006, (Diplomarbeit)
- Y. Liu, T. Haensel, M. Kosinskiy, S. I.-U. Ahmed, W. Hild, S. Krischok, and J. A. Schaefer, Using ionic liquids as lubricants in ambient and vacuum environments, ACS Annual Fall Meeting, San Francisco 2006, (Diplomarbeit)
- T. Haensel, A. Comouth, S.I.-U. Ahmed, R. Staneva, N. Zydziak, E. Bosch, C. Huebner, C. Ruf, J. Pfitzer, A. Kauffmann, P. Denner, S. Krischok, J.A. Schaefer, Oberflächenanalytische Untersuchungen von kohlenstoffhaltigen Materialien aus natürlichen Holzbestandteilen für den Einsatz in der Brennstoffzellentechnik, Netzwerktreffen Grundlagenforschung erneuerbare Energien in Hamburg 2007
- T. Haensel, J. Uhlig, R. J. Koch, S. I.-U. Ahmed, J. A. Garrido, D. Steinmüller-Nethl, M. Stutzmann, J. A. Schaefer: Influence of hydrogen on nanocrystalline diamond surfaces investigated with HREELS and XPS, SBDD XIV in Hasselt 2009
- P. Lorenz, R. Gutt, T. Haensel, J. A. Schaefer, S. Krischok: Interaction of GaN(0001)-2×2 with H₂O, 12th ICFSI-Tagung Weimar 2009
- P. Lorenz, R. J. Koch, T. Haensel, R. Gutt, J. A. Schaefer and S. Krischok: Surface analysis of polar GaN surfaces with photoelectron und high resolution electron energy loss spectroscopy, E-MRS Fall Meeting in Warschau 2009
- R. J. Koch, K. Kloeckner, T. Haensel, S.I.-U. Ahmed, V. Polyakov, J. Kong, Th. Seyller, and J. A. Schaefer: Inelastic electron scattering from graphene on SiC(0001), Ni(111), and polycrystalline nickel, E-MRS Fall Meeting in Warschau 2009
- R. J. Koch, K. Kloeckner, T. Haensel, S. I.-U. Ahmed, J. Kong, Th. Seyller, J. A. Schaefer: Graphene growth on silicon carbide and on nickel -a comparison, ICSCRM in Nürnberg 2009
- S. I.-U. Ahmed, R. J. Koch, T. Haensel, M. Kosinskiy, S. Krischok, J. Kong and J. A. Schaefer: Surface and Interface Properties of Carbon-Based Materials for Future Nanotechnologies, ICAM 2009 in Rio
- K. Klöckner, M. Himmerlich, R. J. Koch, V. M. Polyakov, A. Eisenhardt, T. Haensel, S. I.-U. Ahmed, S. Krischok, and J. A. Schaefer: In-situ Control of the Carrier Density Profile of MBE-Grown Hexagonal Indium Nitride, MRS Boston 2009
- R. J. Koch, M. Endlich, T. Haensel, S. I.-U. Ahmed, Th. Seyller, J. A. Schaefer: High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy on Graphene/SiC(0001), DPG-Tagung Regensburg 2010
- T. Hänsel: Oberflächenanalytische Untersuchungen an kohlenstoffbasierten Materialien für Anwendungen in modernen Technologien, Institutsseminar des Instituts für Physik, Ilmenau 2010
- T. Haensel, X. Zhang, T. Wüsthoff, X. Zhang, M. Kosinskiy, A. Keppler, S. Krischok, S. I.-U. Ahmed: Kombinierte Fest- und Flüssigschmierung für Nanopositionier- und Nanomessmaschinen, Tribologiefachtagung der GfT in Göttingen 2010

Poster

- T. Hänsel, A. Comouth, N. Zydziak, E. Bosch, C. Hübner, C. Ruf, A. Kauffmann, J. Pfizer, R. Staneva, P. Denner, S. Krischok, S. I.-U. Ahmed, J. A. Schaefer: Kohlenstoffstrukturen in naturfasergefüllten Polymeren für den Einsatz in der Brennstoffzellentechnik, Netzwerktreffen Grundlagenforschung erneuerbare Energien in Berlin 2007
- S. Krischok, S. I.-U. Ahmed, A. Comouth, T. Hänsel, R. Staneva, P. Denner, A. Kauffmann, E. Bosch, N. Zydziak, C. Huebner, J. Pfitzer, C. Ruf, W. Bengel, J. A. Schaefer: Surface science investigations of cellulose, lignin and polymer compounds based on them for applications in fuel cells, DPG-Tagung in Regensburg 2007
- T. Haensel, N. Comouth, N. Zydziak, P. Lorenz, S. I.-U. Ahmed, S. Krischok, A. Kauffmann, J. A. Schaefer: Surface investigations of wood constituents and wood-based compounds, DPG-Tagung in Berlin 2008
- S. I.-U. Ahmed, R. J. Koch, K. Kloeckner, T. Haensel, M. Kosinskiy, Y. Liu, S. Thiele, S. Krischok, J. A. Schaefer: Surface Science of Carbon-Based Materials: Present Status and Future Trends, NanoIsrael 2009
- T. Haensel, S. I.-U. Ahmed, R. J. Koch, J. Uhlig, J. A. Garrido, M. Stutzmann, J. A. Schaefer: Interaction of hydrogen and oxygen with nanocrystalline diamond surfaces, MRS in Boston 2009
- R. J. Koch, K. Kloeckner, T. Haensel, S. I.-U. Ahmed, V. M. Polyakov, J. Kong, Th. Seyller and J. A. Schaefer: Inelastic Electron Scattering from Graphene on SiC(0001), Ni(111), and Polycrystalline Nickel, MRS in Boston 2009
- S. I.-U. Ahmed, T. Haensel, J. Uhlig, R. J. Koch, J. A. Garrido, M. Stutzmann, and J. A. Schaefer: Influence of surface preparation using hydrogen and oxygen on nanocrystalline diamond surfaces, SBDD XV in Hasselt 2010
- T. Haensel, S. Ghodbane, S. Szunerits, R. Boukherroub, J. A. Schaefer, S. I.-U. Ahmed: HREELS analysis of differently oxidized nanocrystalline diamond thin films, SBDD XV in Hasselt 2010
- T. Haensel, X. Zhang, X. Zhang, A. Keppler, S. Krischok, and S. I.-U. Ahmed: Liquid and solid lubrication for nanopositioning and nanomeasuring systems, DPG-Tagung Regensburg 2010
- T. Haensel, S. Krischok, J. A. Schaefer, S. I.-U. Ahmed: Comparative EELS on carbon-based materials, DPG-Tagung Regensburg 2010

Danksagung

Die Erstellung dieser Arbeit wäre nicht ohne die Unterstützung von Kollegen und Freunden gelungen, denen ich an dieser Stelle danken möchte.

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Jürgen A. Schäfer und Prof. Dr. Syed Imad-Uddin Ahmed für ihre Unterstützung und wissenschaftliche Betreuung der Arbeit bedanken. Sie legten den Grundstein für diese Arbeit.

Des Weiteren danke ich Prof. Dr. Jürgen A. Schäfer, Prof. Dr. Siegfried Stapf und Dr. Axel Kauffmann für das Anfertigen der Gutachten.

Weiterhin möchte ich mich bei den Projektpartnern bedanken: Dr. Axel Kauffmann und Nicolas Zydziak vom Fraunhofer ICT Pfinztal danke ich für die Pyrolyse der Cellulose-, Lignin- und Arboform-Proben sowie für die sehr gute Zusammenarbeit im Projekt Arbopyrnet. Prof. Dr. Martin Stutzmann und Dr. Jose A. Garrido vom Walter Schottky Institut München danke ich für die Bereitstellung von NCD-Proben sowie für Diskussionen und Einblicke in die elektronischen Eigenschaften von Diamantschichten. Dr. Slimane Ghodbane von Rho-BeSt Coating GmbH Innsbruck und Frau Prof. Sabine Szunerits vom IRI Villeneuve d'Ascq danke ich für die Herstellung sowie Bereitstellung der oxidierten und der funktionalisierten polykristallinen Diamantschichten.

Dr. Pierre Lorenz, Andreas Comouth, Michael Endlich und Jens Uhlig danke ich für die Unterstützung bei den Messungen. Besonders danke ich Markus Reinmöller für die Unterstützung bei den DFT-Berechnungen. Gudrun Hungenbach und Michael Hänsel danke ich für das Korrekturlesen, PD Dr. Paul Denner, Dr. Marcel Himmerlich, Angela Ulbrich, PD Dr. Stefan Krischok und Prof. Dr. Jörg Kröger danke ich für die konstruktive Kritik und die Unterstützung meiner Arbeit.

Frau Prof. Dr. Xiangjun Zhang danke ich für die Ermöglichung der zwei mehrwöchigen Forschungsaufenthalte an der Tsinghua Universität in Beijing.

Für die Unterstützung meiner Arbeit, das angenehme Arbeitsklima sowie Diskussionen weit über die Physik hinaus danke ich besonders Anja Eisenhardt, Jana Spindler, Karin Schiller, Gerd Hartung, den Kollegen der Technischen Physik 1, der Experimentalphysik 1 und der Kaffeerunde im „Theory Land“.

Diese Arbeit wurde durch die finanzielle Unterstützung des BMBF (Arbopyrnet, FKZ:03SF0313) und der DFG (Sonderforschungsbereich 622, Nanopositionier- und Nanomessmaschinen) ermöglicht.

Zum Schluss danke ich meiner Familie, meinen Freunden und meiner Freundin Steffi, auf die ich mich in dieser Zeit immer verlassen konnte.

Danke!

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch angesehen wird und den erfolglosen Abbruch des Promotionsverfahrens zu Folge hat.

Ilmenau, den 22. November 2010

Thomas Hänsel